



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Departamento de Química Orgánica

Nuevos Materiales Orgánicos Basados en Truxeno y Truxenona

Memoria presentada por Sandra Gómez Esteban para optar al
grado de Doctor en Ciencias Químicas

Sandra Gómez Esteban

Directores:

Dra. Berta Gómez-Lor Pérez

Dr. Gunther Hennrich

Madrid, 2015

A mi familia

*"He decidido hacer lo que me gusta porque es
bueno para la salud"*

Voltaire

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer la oportunidad de aprender y desarrollarme como científico a los doctores Berta Gómez-Lor Pérez y Gunther Henrich por su inestimable dirección, y a todos aquellos colaboradores con los que he tenido el placer de trabajar en estos cuatro años, en particular al Dr. Juan Galisteo, al Profesor Atillio Golemme y al Dr. Roberto Termine.

Parte del trabajo descrito en esta memoria ha servido como contribución a los siguientes trabajos:

- “*Solvent-Dependent Truxene-Based Nanostructures*” Gómez-Esteban, S.; Pezella, M.; Domingo, A.; Hennrich, G.; Gómez-Lor, B. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 16080.
- “*Tunable emission in dye-doped truxene-based organogels through RET*” Galisteo-López, J. F.; Gómez-Esteban, S.; Gómez-Lor, B.; López, C.J. *Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 5764.

Listado de abreviaturas y acrónimos:

<: Menor que

>: Mayor que

μm: micrometros

¹³C-RMN: Resonancia magnética nuclear de carbono

¹H-RMN: Resonancia magnética nuclear de protón

A: Amperios

Å: Amstrong

Å³: Amstrong cúbicos

AcOH: Ácido acético

Br: Bromo

CV: Voltametría cíclica

d: Distancia

DCE: Dicloroetano

DCM: Diclorometano

DMF: N,N-Dimetilformamida

DMSO: Dimetilsulfóxido

DRX: Difracción de rayos X

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

E: Potencial

eV: electronvoltio

h: Horas

HOMO: Orbital molecular ocupado de mayor energía

K: Grado Kelvin (273+ n °C)

K_a: Constante de agregación

L.I: Líquido isótropo

LUMO: Orbital molecular vacío de menor energía

M: Molar (mol/l)

MeOH: Metanol

MHz: Mega hercios

mM: mili molar (mmol/l)

MOP: Microscopio óptico polarizado

N: Normalidad (eq/l)

NBS: N-Bromosuccinimida

nm: Nanometros

°C: Grado centígrado

o-DCB: *orto*-diclorobenceno

OFET: Transistor orgánico efecto campo

OLED: Diodo orgánico emisor de luz

OPV: Dispositivo orgánico fotovoltaico

Ox: Oxidación

p.e: Punto de ebullición

p.f: Punto de fusión

p/p: Porcentaje en peso

PCC: Clorocromato de piridinio

ppm: Partes por millón

Red: Reducción

SEM: Microscopia electrónica de barrido

T^a: Temperatura

TGA: Análisis termogravimétrico

THF: Tetrahidrofurano

TsOH: Ácido *para*-toluensulfónico

u.a.: Unidades arbitrarias

UV-Vis: Ultravioleta-Visible

V: Voltios

δ: Desplazamiento químico

λ : Longitud de onda

λ_{\max} : Longitud de onda máxima

TOF: Tiempo de vuelo

FET: transistor efecto campo

SCLC: espacio de carga limitado por la corriente

V_t : Potencial límite

J: Corriente

ϵ_0 : Permitividad medida en el vacío

ϵ_r : Constante dieléctrica de un material

\leq : Menor o igual

ITO: Óxido de indio y estaño

Índice

Introducción y Antecedentes	15
1. El Truxeno dentro de los materiales moleculares	18
2. Derivatización y funcionalización del Truxeno	23
3. Propiedades.....	34
3.1 Agregación en disolución	34
3.2 Formación de Organogeles.....	37
3.1 Propiedad de Cristal Líquido.....	39
4. Aplicaciones en Electrónica Orgánica.....	42
Objetivos.....	57
Discusión de Resultados	61
1. Truxeno.....	63
1.1 Síntesis de derivados trisustituídos de truxeno	63
1.2 Caracterización de las propiedades ópticas y electrónicas	74
1.3 Agregación de las moléculas en disolución. Estudios de ^1H -RMN.	81
1.4 Gelificación: Influencia de la polaridad del medio	94
1.5 Estudio térmico	103
1.6 Introducción de grupos electro aceptores en la periferia de la plataforma	106
1.6.1 Espectroscopia de UV-Visible y de Fluorescencia	106
1.6.2 Agregación en disolución	108
1.7.3 Estudio térmico mediante MOP	112
1.7 Derivatización de la plataforma	114
1.7.1 Caracterización de las propiedades ópticas y electrónicas	118
1.7.2 Difracción de Rayos X	122
2. Truxenona.....	125
2.1 Síntesis de derivados trisustituídos de truxenona	125
2.2 Caracterización de las propiedades ópticas y electrónicas	131
2.3 Agregación de las moléculas en disolución. Estudios de ^1H -RMN.	139
2.4 Gelificación	150
2.5 Estudio térmico	153
2.5.1 Microscopia Óptica Polarizada (MOP).....	153
2.5.2 Difracción de Rayos X	157
2.6 Introducción de grupos electro aceptores en la periferia de la plataforma	161

2.6.1	Espectroscopia UV-Visible y de fluorescencia	161
2.6.2	Agregación en disolución	165
2.6.3	Difracción de Rayos X.....	168
2.7	Derivatización de la plataforma	169
Aplicaciones		174
1.	Sintonización de la emisión del derivado Tr2 para la obtención de luz blanca.	177
2.	Medidas de movilidad electrónica.....	190
Conclusiones Generales		205
Sección Experimental.....		209
1.	Materiales y Métodos	211
3.	Síntesis de Truxeno y Truxenona y sus productos de partida	214
4.	Derivados de Truxeno: Influencia del conector de la cadena periférica.	221
5.	Derivados de Truxeno: Influencia de la alquilación de la plataforma	228
6.	Derivados de Truxenona: Influencia de la oxidación de la plataforma	230
7.	Extensión de la conjugación: Modificación de la plataforma	237
8.	Otros derivados sintetizados	239
Referencias.....		243
Anexos.....		251

Introducción y Antecedentes

Materiales Moleculares

Las nuevas demandas realizadas por la sociedad de consumo que consisten en dispositivos cada vez más ligeros, eficientes y pequeños han contribuido de manera fundamental en el desarrollo del área científica denominada Ciencia de Materiales. La Ciencia de Materiales¹ es un área interdisciplinar que requiere del trabajo conjunto y simultaneo de químicos, para el diseño y preparación molecular, físicos para el estudio y desarrollo de las propiedades del material e ingenieros para la implementación de dichos materiales en procesos industriales (Figura 1).

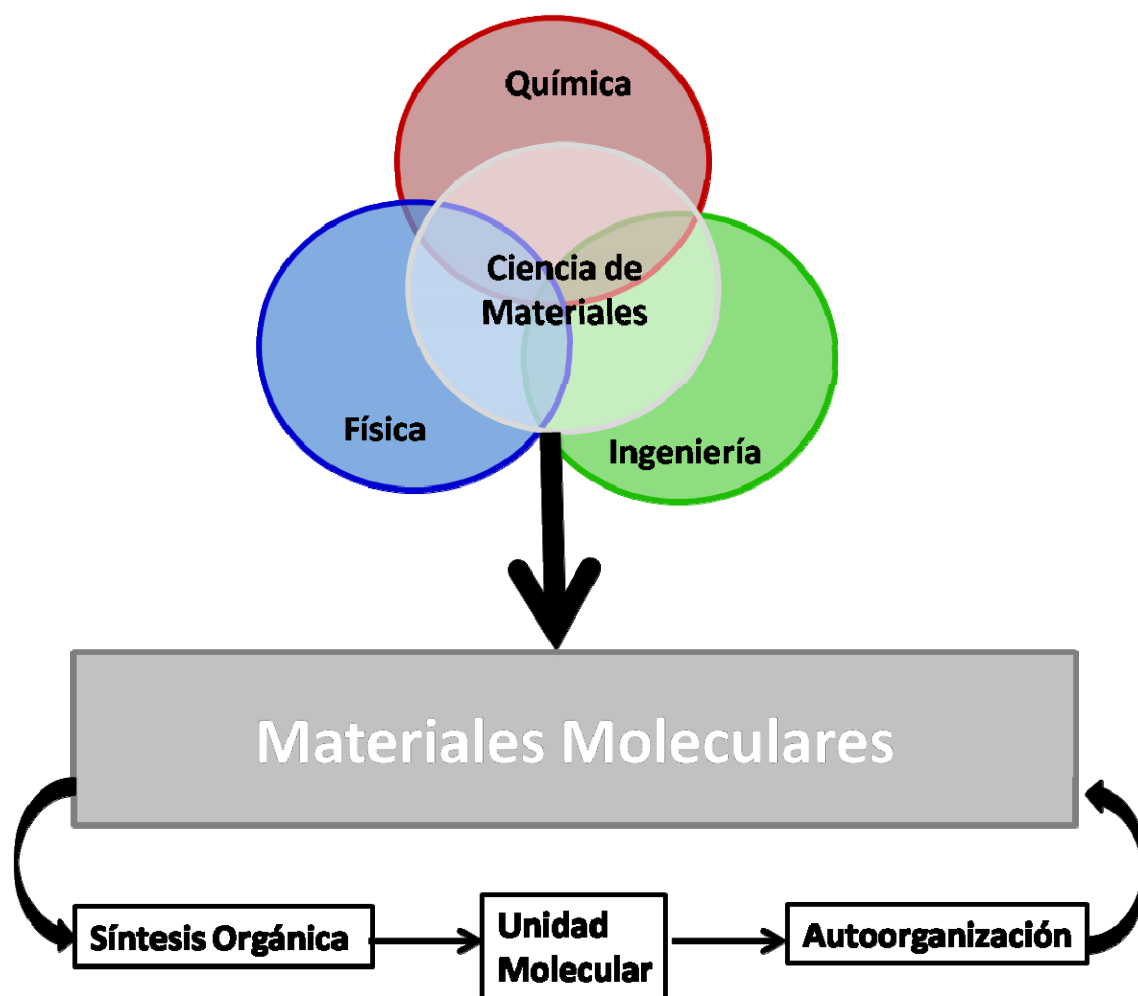


Figura 1: Ciencia de Materiales y Materiales Moleculares Orgánicos.

Los Materiales Moleculares^{2,3}orgánicos están formados por moléculas que se sintetizan de manera aislada y que posteriormente pueden organizarse en algún tipo de fase condensada. Estos materiales presentan algunas ventajas frente a los materiales inorgánicos convencionales, usados por ejemplo en el campo de la electrónica, ya que gracias a la gran versatilidad de la síntesis orgánica se pueden diseñar moléculas

introduciendo variaciones en la estructura base con el fin de adaptarlas a la aplicación final. Además es posible modular las propiedades del material en función de las demandas concretas que necesite la aplicación futura, y por último, al organizarse en diferentes tipos de fases condensadas la procesabilidad de estos materiales se hace más sencilla, pudiéndose procesar incluso desde disolución lo que a nivel industrial abarataría los costes de fabricación y por tanto de comercialización, compitiendo de esta manera con los materiales inorgánicos actuales.

El gran potencial que presentan estas moléculas en el área de la Ciencia de Materiales reside en la relación directa que existe entre su estructura y las propiedades finales de dicho material, ya que la modulación a nivel molecular, por ejemplo por introducción de grupos funcionales que generen interacciones direccionales, puede dar lugar a importantes variaciones en las propiedades físicas.

A pesar de presentar muchas ventajas, los materiales moleculares también presentan una serie de inconvenientes a la hora de su aplicación industrial, ya que muchos de ellos presentan una baja estabilidad química o térmica además de una baja reproducibilidad de sus propiedades, lo cual conlleva una pérdida de propiedades físicas después de un número determinado de ciclos. A pesar de estos inconvenientes se pueden encontrar actualmente en el mercado dispositivos basados en este tipo de materiales.

1. El truxeno dentro de los materiales moleculares

En los últimos años, dentro del área de los materiales moleculares los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH), que contienen dos o más anillos fusionados en su estructura, han despertado gran interés debido a sus propiedades optoelectrónicas desarrollándose la investigación dentro de esta área de manera exponencial.

A pesar de que los PAH son materiales con una alta estabilidad térmica y química, lo que los hace adecuados para su introducción en diferentes tipos de dispositivos, uno de los principales problemas que presentan es su baja solubilidad en disolventes orgánicos convencionales, siendo necesaria una derivatización de su estructura para acceder a materiales solubles que mantengan las propiedades de la molécula base mejorando su procesabilidad.

Recientemente dentro de los materiales moleculares de tipo PAH el Truxeno (**Tr**) (10,15-dihidro-5H-diindeno [1,2-a;1',2'-c] fluoreno) ha adquirido un enorme interés debido a que presenta una estructura plana, heptacíclica y poliaromática que contiene un eje de simetría C_3 y un núcleo aromático rico en electrones. La preparación del **Tr** se lleva a cabo mediante la trimerización de la 1-indanona en medio ácido. Podemos entender la estructura de **Tr** como la unión de tres unidades de Fluoreno (**1**). También se puede considerar formalmente como un derivado de 1,3,5-trifenilbenceno (**2**) con tres CH_2 puente añadidos para obtener una estructura más rígida y mantener los cuatro anillos de benceno coplanares (Figura 2).

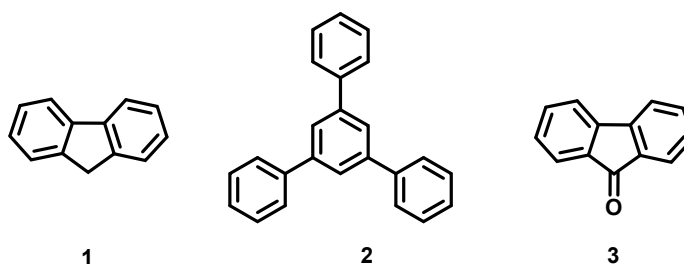


Figura 2: Estructuras del fluoreno (**1**), del 1,3,5-trifenileno (**2**) y fluorenona (**3**).

La síntesis de Truxeno (**Tr**) se puede modificar para obtener su isómero estructural llamado Isotruxeno (**ITr**). Estos isómeros sólo difieren en la forma de ordenación de los restos de fluoreno (**1**). Mediante la oxidación de los grupos CH_2 puente del Truxeno obtenemos la estructura de la Truxenona (**To**) (5H-diindeno [1,2-a;1',2'-c]fluoreno-5,10,15 triona) (Figura 3). Este derivado del Truxeno se caracteriza por su estructura heptacíclica y plana, que mantiene el eje C_3 propio del Truxeno pero que presenta un núcleo deficiente en electrones debido a la presencia de los grupos carbonilo en las posiciones 5,10,15 de la plataforma. Formalmente puede considerarse como la fusión de tres moléculas de fluorenona (**3**).

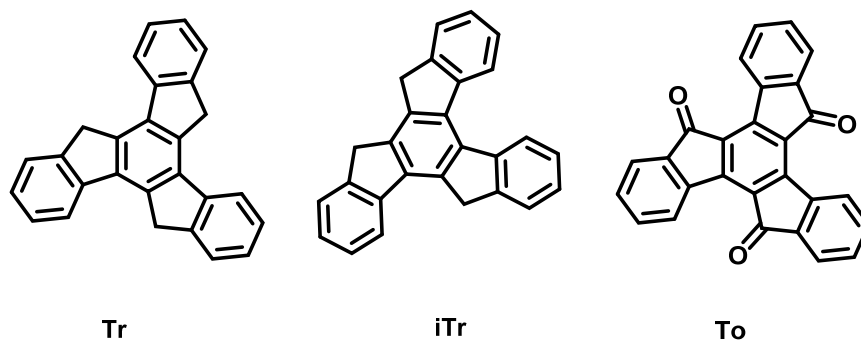


Figura 3: Estructuras del truxeno (**Tr**), su isómero isotruxeno (**iTr**) y el derivado de oxidado de truxeno, truxenona (**To**).

Los primeros escritos que mencionan la síntesis del truxeno datan de 1894^{4,5} aunque no fue hasta el año 1942⁶ cuando se retoma su estudio. En el trabajo publicado en 1894, se cicla el ácido 3-Fenilpropiónico “in situ” para obtener 1-indanona utilizando un medio ácido que posteriormente induce la autocondensación en el mismo medio para la obtención de una mezcla de los isómeros truxeno (**Tr**) e isotruxeno (**iTr**), (Figura 3).

La obtención de Isotruxeno como producto de reacción se publicó por primera vez en 1960,⁷ (Figura 5). Sin embargo la síntesis selectiva de truxeno no se realizó hasta el año 1984 y fue publicada por Hartke y Schilling-Pindur a partir de 3-(metiltio)indeno (**4**)⁸ (Figura 4). En 1986 Bergman y Egestad sintetizaron truxeno a partir de 1-indanona.⁹

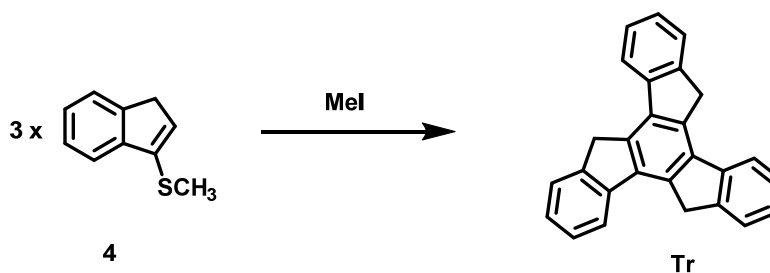


Figura 4: Síntesis del **Tr** a partir de 3-(metiltio)indeno (**4**)

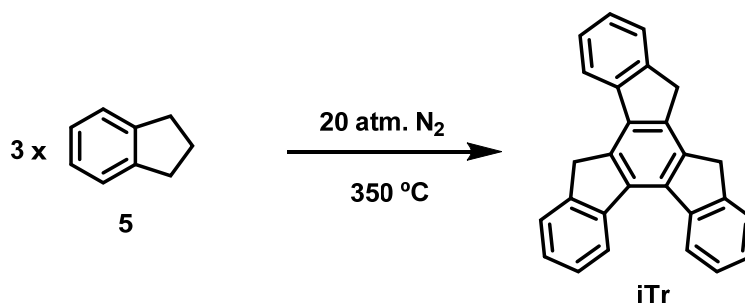


Figura 5: Síntesis de **iTr** a partir de indeno (**5**).

La preparación de ambos isómeros es hoy en día un procedimiento bien establecido que no conduce a la mezcla de los mismos en el medio de reacción.

Los dos isómeros no han acaparado el mismo interés por parte de la comunidad científica, el derivado simétrico **Tr** ha recibido mucha más atención que su isómero asimétrico **Tr**, debido a la presencia de un eje de simetría C_3 responsable de muchas de sus propiedades.

Para optimizar las condiciones de síntesis del truxeno se propusieron varias alternativas para el medio fuertemente ácido en el que se llevaba a cabo su síntesis, una de las alternativas propuestas fue el usar un ácido de Lewis como es el tetraclorosilano, para la condensación de 1-indanona. Con esta metodología el rendimiento es muy bajo comparado con los ácidos más fuertes, en torno al 22%.¹⁰ Sin embargo, un alternativa con alto rendimiento (85%) es la reducción de truxenona mediante una variación de la reducción de Wolff-Kishner en la cual no se utiliza HCl en la reacción.¹¹

Tanto **Tr** como **Tr** se caracterizan por tener muy baja solubilidad en disolventes orgánicos comunes, lo que hace complicado el trabajar con estos compuestos, por la tanto una estrategia para acceder a materiales más solubles y procesables es la introducción de cadenas de distinta naturaleza.

Una de las rutas sintéticas más importantes para la derivatización de las posiciones 5,10,15 de la plataforma de truxeno, consiste en la oxidación de las mismas para la obtención de **To**.

La truxenona puede obtenerse de manera análoga al Truxeno, mediante condensación de la 1,3-indanodiona en presencia de ácido sulfúrico concentrado (Figura 6).¹²

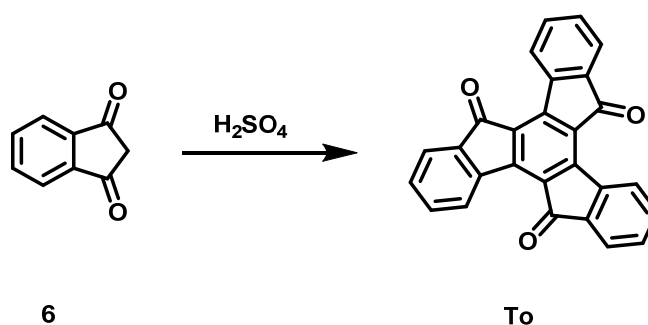


Figura 6: Síntesis de **To**.

Existen diferentes métodos desarrollados a partir de entonces intentando sintetizar **To** en condiciones menos agresivas. En 1997, Praven y col. desarrollan un método de síntesis de Truxenona a partir de por trimerización de la 2-metilacetofenona (**7**), seguida de una bromación en las posiciones bencílicas utilizando N-bromosuccinimida (NBS). Posteriormente mediante un ataque electrófilo intramolecular y la oxidación de las posiciones CH₂ puente (por parte del ácido sulfúrico caliente), se obtiene el derivado **10** sustituido con tres grupos alcohol, que finalmente se oxidan en presencia de PCC para obtener truxenona (**Figura 7**).¹³

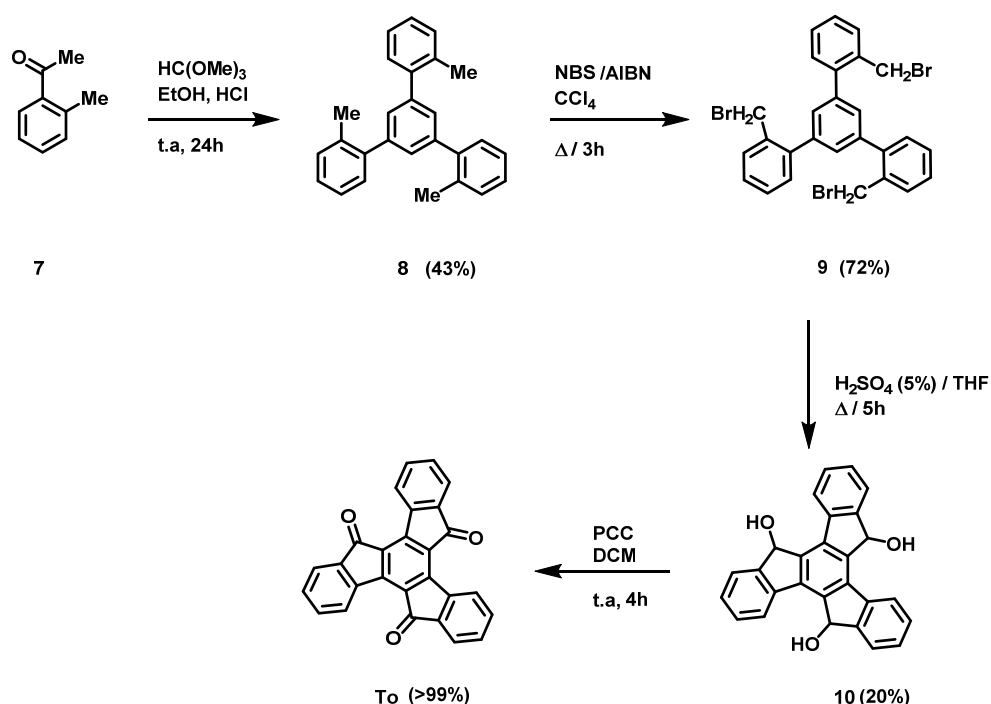


Figura 7: Esquema sintético para la obtención de **To**.

Existe la posibilidad de oxidar directamente derivados de truxeno, funcionalizados en la periferia, en presencia de DMF a 100°C. Este método fue desarrollado en el año 2009 por Pei y col.¹⁴

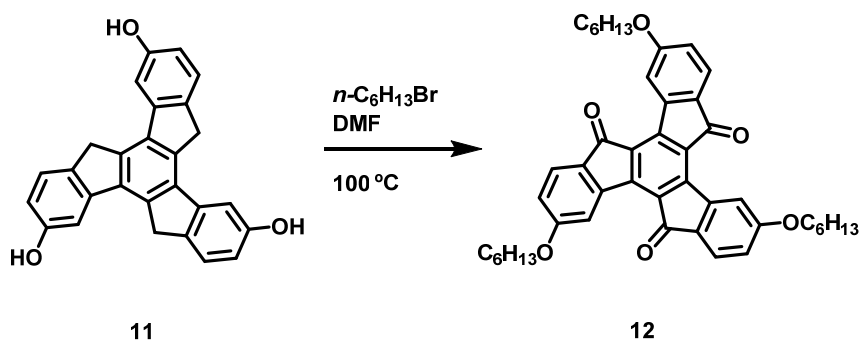


Figura 8: Síntesis del derivado **12** por oxidación del núcleo de **Tr**.

Los investigadores pretendían llevar a cabo la alquilación de los grupos alcohol del derivado **11**, para obtener el alcoxi derivado, sin embargo al analizar el crudo de la reacción observaron que además de la alquilación de los grupos alcohol se había producido la oxidación de las posiciones 5,10,15 de la plataforma, formación de **12** (Figura 8).

2. Derivatización y funcionalización del Truxeno

Las dos rutas principales para acceder de manera sencilla a derivados de truxeno y así explotar su versatilidad sintética son la funcionalización de los grupos CH₂ (a) que hacen de puente en la estructura interna de la molécula o bien de los anillos aromáticos periféricos (b).

a) Derivatización interna de la plataforma

La funcionalización de la plataforma de truxeno en las posiciones internas 5,10,15 permite acceder a estructuras de tipo trípode con simetría C₃ siendo necesaria una sustitución de tipo *syn* en las tres posiciones anteriormente mencionadas. Se accede sintéticamente a estos derivados mediante el tratamiento en medio básico bien con KH o *n*-BuLi del truxeno generando una mezcla de *anti*/*syn* con unos ratios de 3:1 a 1:1 (Figura 9). El derivado *anti* puede ser fácilmente transformado en el isómero todo *syn*, más estable, por una reacción catalizada por ^tBuOK.¹⁵

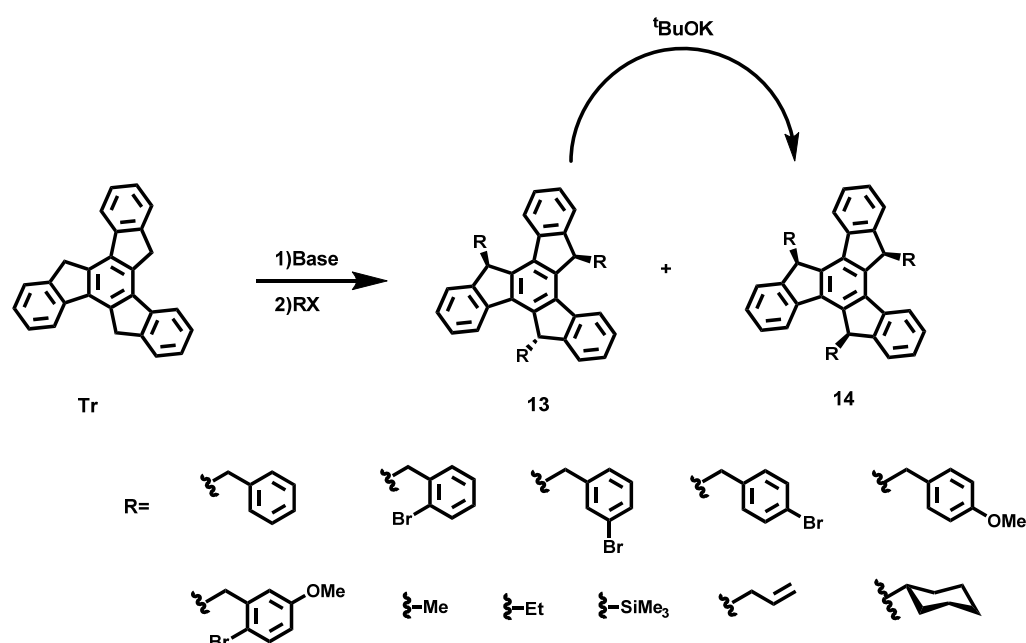


Figura 9: Alquilación de las posiciones 5,10,15 del Truxeno e isomerización de **6** (*anti*) a **7** (*syn*).

La funcionalización anteriormente realizada sobre los grupos CH_2 puede utilizarse para acceder a estructuras más complejas basadas en truxeno. Estas estructuras pueden ser tanto extendidas como de tipo ciclofano.

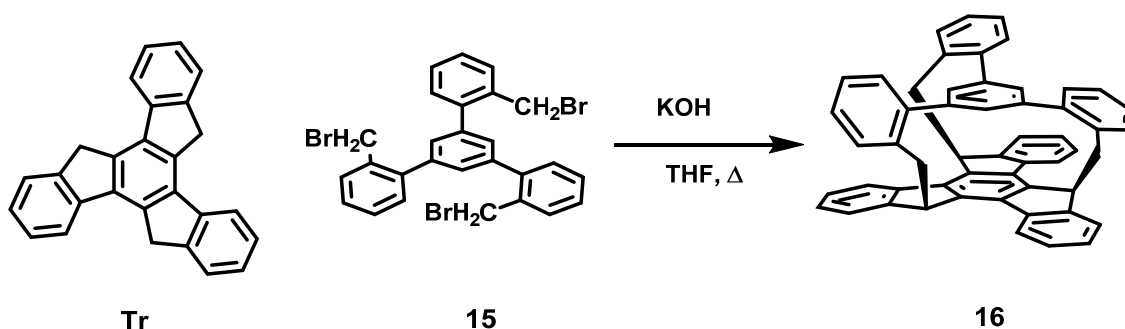


Figura 10: Síntesis de **16**.

Como ejemplo de estas estructuras tipo ciclofano se puede encontrar el truxenofano (**16**)¹⁶ que se obtuvo por reacción del trianión de truxeno generado en medio básico con bromuro de tribencilo (**15**) (Figura 10).

Por otra parte los derivados de truxeno han recibido una enorme atención como productos de partida para la síntesis de grandes poliarenos y estructuras análogas a fragmentos de Fullerenos.^{17,18}

Por reacción del trianión de truxeno con 1-bromo-2-bromonaftaleno (**17**) seguido por una reacción de arilación intramolecular de **18** catalizada por paladio, dan lugar a la formación del fragmento de fullereno **19** (Figura 11). La transformación de **16** en fullereno C_{60} , mediante una serie de deshidrogenaciones en cascada puede visualizarse mediante microscopía de efecto túnel.

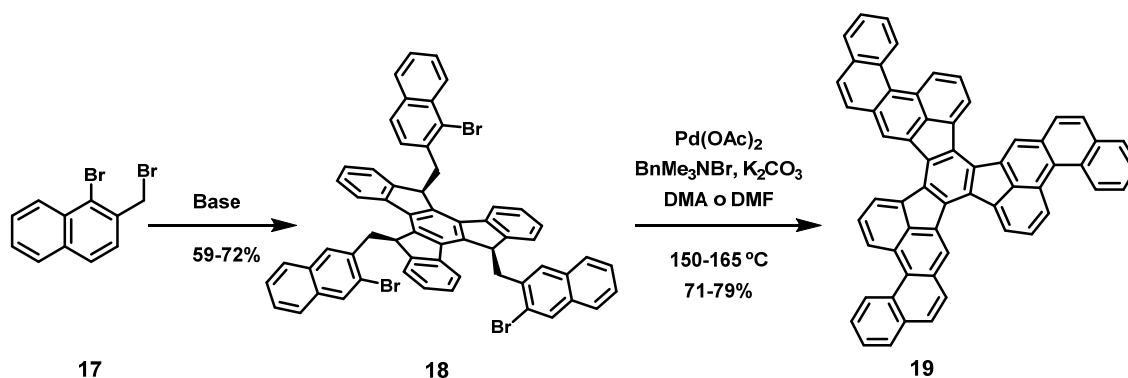


Figura 11: Síntesis del fragmento de Fullerenos **19**.

El ataque nucleófilo a los grupos carbonilo presentes en la estructura de **To**, da lugar a la posibilidad de obtener derivados de **Tr** hexaalquilados en la plataforma (Figura 10). Estos derivados de **Tr** se obtenían como mezclas de isómeros con diferente ratio *syn/anti* a través de reacciones de **To** con diferentes derivados organometálicos. Utilizando un derivado de litio y por reacción de **To** con alcohol propargílico se obtienen los derivados **20** y **21** con ratios *syn/anti* de 1:10 para R = H y 1: 2.5 para R = C₆H₅. Sin embargo mediante reacción de **To** con el reactivo bencílico de Grignard da como resultado la formación de **22** y **23** con una proporción *syn/anti* 2:3.¹⁹

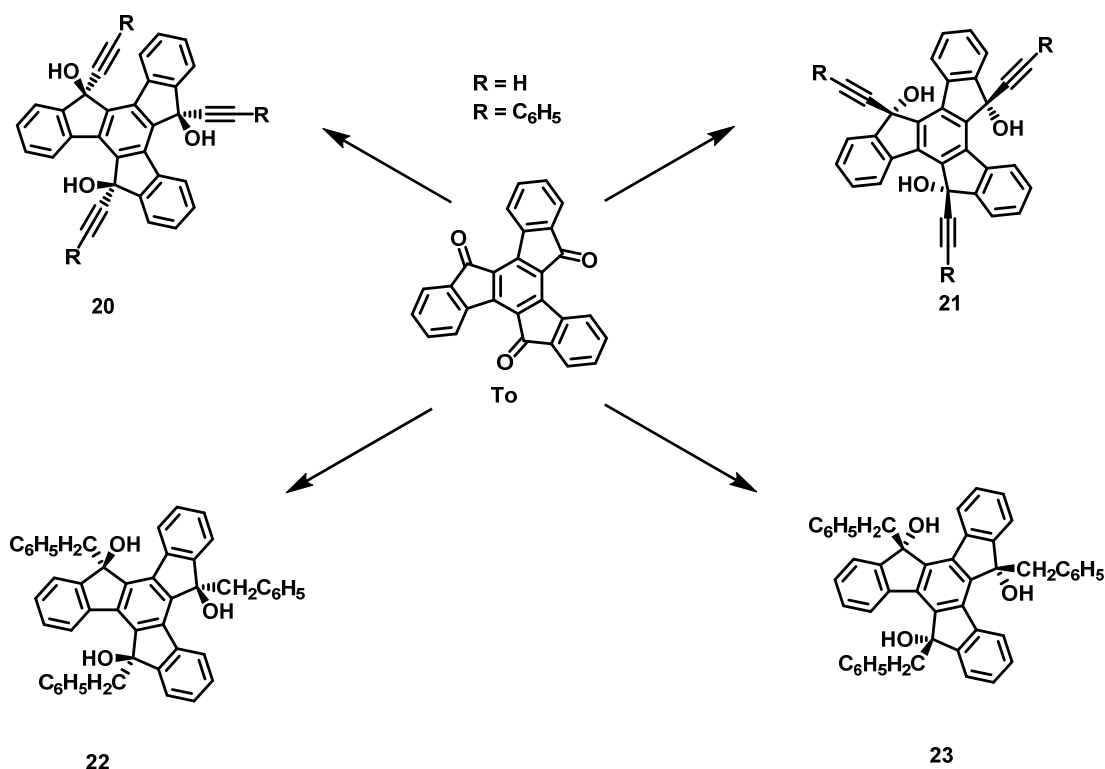


Figura 12: Estructuras de los derivados hexasustituídos 20-23.

b) Derivatización de la periferia de la plataforma

La derivatización de la periferia de las plataformas aromáticas del truxeno y truxenona, permite acceder a moléculas más complejas, y es una metodología habitual utilizada para modular las propiedades electrónicas y de agregación de estas moléculas.

La naturaleza aromática del Ttruxeno lo hace susceptible de sufrir ataques electrófilos altamente regioselectivos hacia las posiciones 2,7,12 de la periferia. De manera que podemos introducir fácilmente y de manera selectiva al menos tres grupos funcionales en la periferia que nos permitirán acceder a derivados más complejos. Es posible llevar a cabo la halogenación directa con bromo y yodo, así como introducir

grupos carbonilo a través de reacciones de Friedel-Craft, obteniéndose los derivados triplemente sustituidos con elevados rendimientos en todos los casos.

La primera bromación electrófila se llevó a cabo en el año 1894²⁰. En 2001 se revisó este procedimiento de reacción obteniéndose el producto de tribromación (**TrBr**) con un rendimiento del 92% (Figura 13).²¹

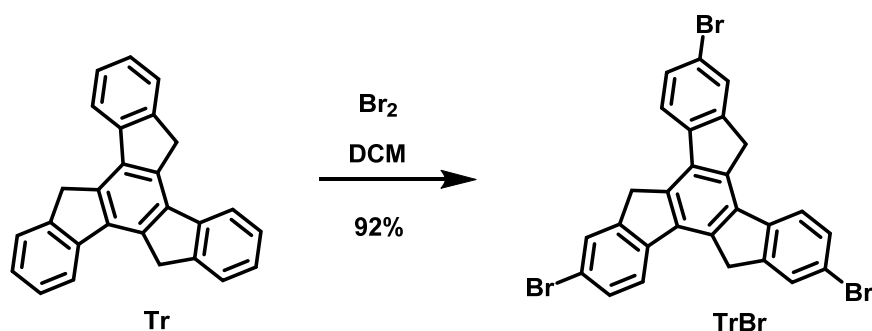


Figura 13: Síntesis de **TrBr** por bromación electrófila aromática de **Tr** con bromo en las posiciones 2,7,12.

En el año 2007 se publica una síntesis alternativa para la obtención directa de **TrBr** a partir de la 5-bromo-1-indanona (**24**) por trimerización de esta en medio ácido con un rendimiento del 64% (Figura 14).²²

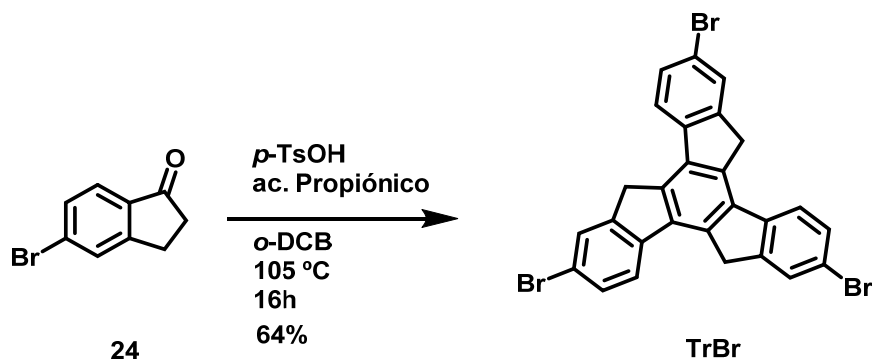


Figura 14: Síntesis de **TrBr** a partir de 5-bromo-1-indanona (**24**).

A pesar de que esta ruta sintética (Figura 14) presenta un rendimiento menor que la bromación directa del truxeno, evita problemas posteriores de purificación en los derivados solubles funcionalizados en la periferia. La bromación directa del truxeno presenta como producto secundario el derivadodibromado que en posteriores reacciones dará lugar a derivados difuncionalizados. Debido a la elevada tendencia a la autoagregación del derivadotrifuncionalizado la purificación de estas mezclas cuando está contaminado con el derivado doblemente sustituido es de muy difícil separación.

Se puede acceder sintéticamente a derivados triplemente sustituidos con bromo en la periferia de **To**, a través de una reacción en estado sólido por calefacción del derivado **25** a 210°C. El derivado **ToBr'**, triplemente sustituido en las posiciones 3,8,13 se obtiene con un 20% de rendimiento (Figura 15).²³

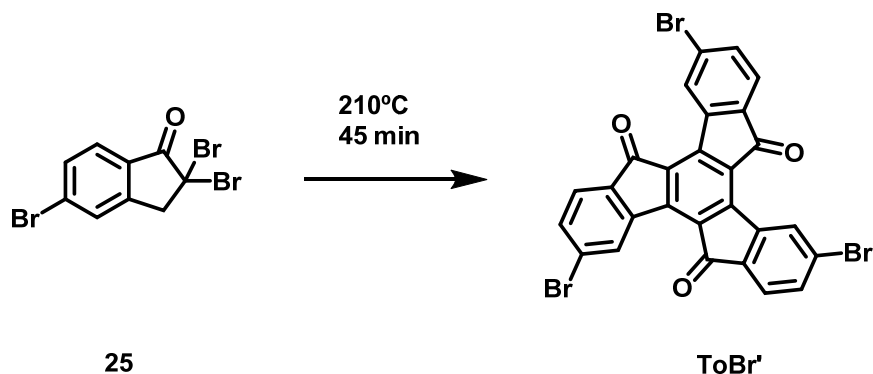
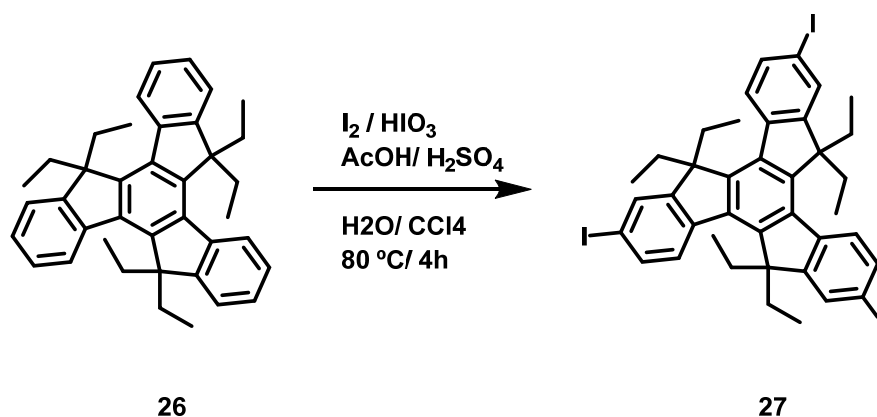


Figura 15: Síntesis de **ToBr'**.

Es posible obtener la triple sustitución periférica con yodo de derivados de Truxeno previamente derivatizados en las posiciones 5,10,15, utilizando yodo y HIO_3 en presencia de ácido.²⁴ La presencia de bromo o yodo como grupo saliente en las reacciones de postfuncionalización de la periferia, dependerán del tipo de reacción que se vaya a llevar a cabo para la misma, ya que aunque el yodo es un mejor grupo saliente que el bromo, presenta problemas de labilidad en condiciones fuertes de reacción (Figura 16).



sustituyentes de diferente naturaleza mediante reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio de tipo Suzuki y Stille,^{25,26} accediendo así a moléculas más complejas.

Una de las estrategias más utilizadas para obtener derivados tanto de truxeno como de truxenona derivatizados en la periferia es la de realizar la reacción de trimerización sobre indanonas que posean los grupos funcionales finales o adecuados para obtener el producto deseado. Así por ejemplo es muy habitual encontrar derivados hexa sustituidos en la periferia tanto de truxeno como de truxenona con grupos de tipo alcoxi o con grupos alcohol.

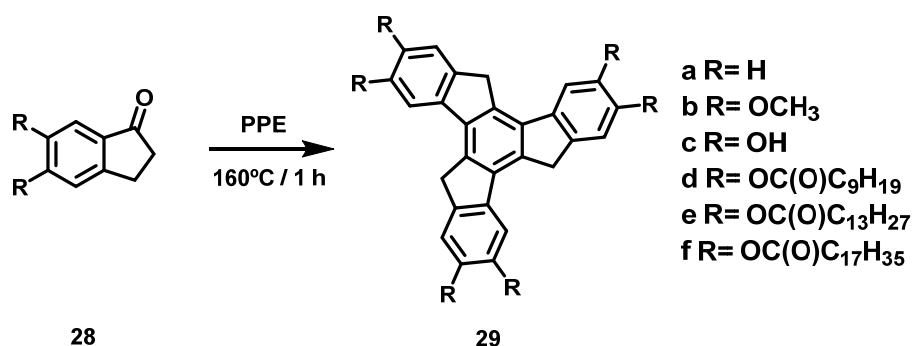


Figura 17: Síntesis de los derivados **29**.

En la Figura 17 se muestra la síntesis de derivados de truxeno a partir de la indanona **28**, funcionalizada previamente en las posiciones 5 y 6, que en presencia del éster del ácido polifosfórico da lugar a la formación de la serie de compuestos **29**.²⁷

Es posible acceder de manera análoga a derivados sustituidos de manera asimétrica en la periferia (Figura 18).²⁸

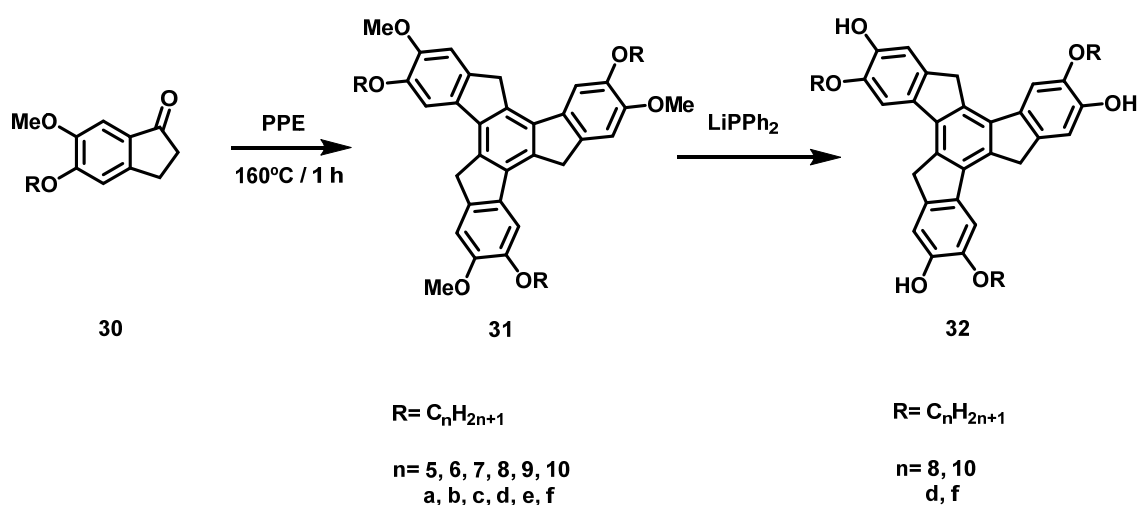


Figura 18: Síntesis de la serie de derivados de Truxeno asimétricamente sustituidos en la periferia **31** y **32**.

En el año 2003, Cao y col. accedieron sintéticamente a la primera estructura de tipo dendrímero π -conjugado basado en truxeno, conectando distintas unidades de truxeno mediante anillos de benceno.²⁹ Los autores utilizan un método muy elegante de generación en el medio de reacción de un anillo de benceno por trimerización catalizada por SiCl_4 en medio ácido de un derivado monoacetilado de truxeno. Este derivado fue sintetizado previamente mediante acilación de Friedel-Craft, obteniéndose **34** con un rendimiento del 83%. En el trabajo también se discute el papel crítico del SiCl_4 en la reacción de triciclación para la formación del anillo de benceno. Debido a la generación “in situ” de dicho anillo la cantidad del catalizador es crítica ya que los derivados de Truxeno son muy voluminosos y presentan un elevado impedimento estérico. La primera generación del dendrímero (**G0**) tiene un rendimiento de un 23% utilizando 20 equivalentes de SiCl_4 , aumentando este rendimiento de manera exponencial (91%) al utilizar 30 equivalentes de SiCl_4 (Figura 19). La segunda generación del dendrímero también se puede obtener con un rendimiento satisfactorio del 72%, teniendo en cuenta el elevado impedimento estérico del compuesto precursor.

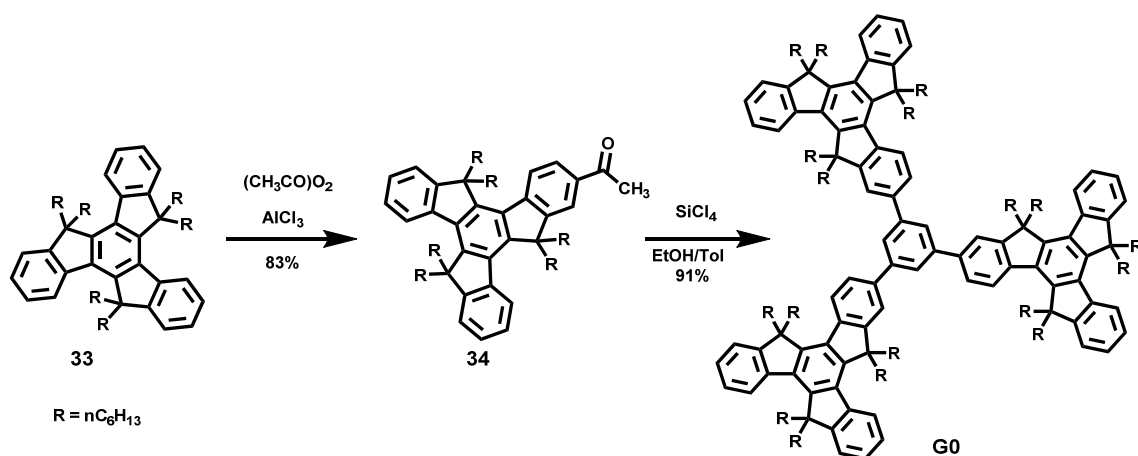


Figura 19: Ruta sintética de **34** y **G0** del mismo.

La adición de sustituyentes conjugados rígidos, como pueden ser los oligofenilenos (**35**),³⁰ oligotiofenos(**36**)¹⁹ y oligofluorenos(**37**), da lugar a la formación de compuestos de tipo dendrímero.

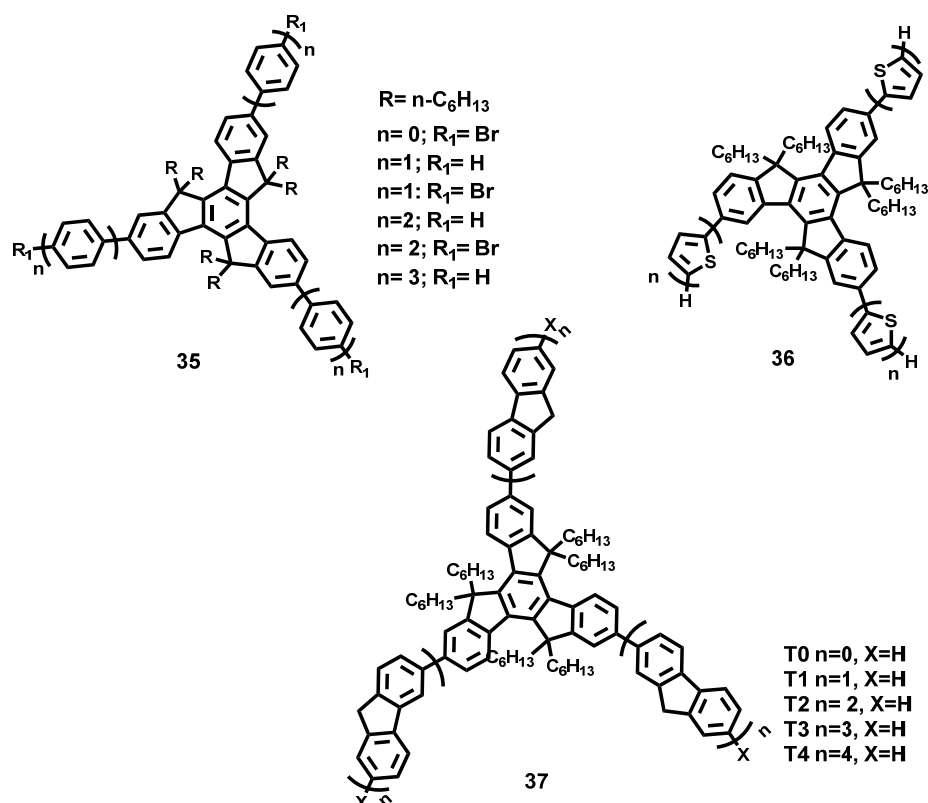


Figura 20: Estructuras de los derivados **35**, **36** y **37** de tipo dendrímico.

También es posible acceder sintéticamente a estructuras tan complejas como los polímeros utilizando truxeno. La introducción de unidades de truxeno en el esqueleto de un polifluoreno, formando por tanto un copolímero con este, ha dado lugar a la preparación del polímero hiperramificado **P1** (**39** y **40**) y al polímero de tipo zigzag **P2** (**41** y **42**). Ambos disminuyen el problema inicial de agregación que presentan los polifluorenos (Figura 21).³¹

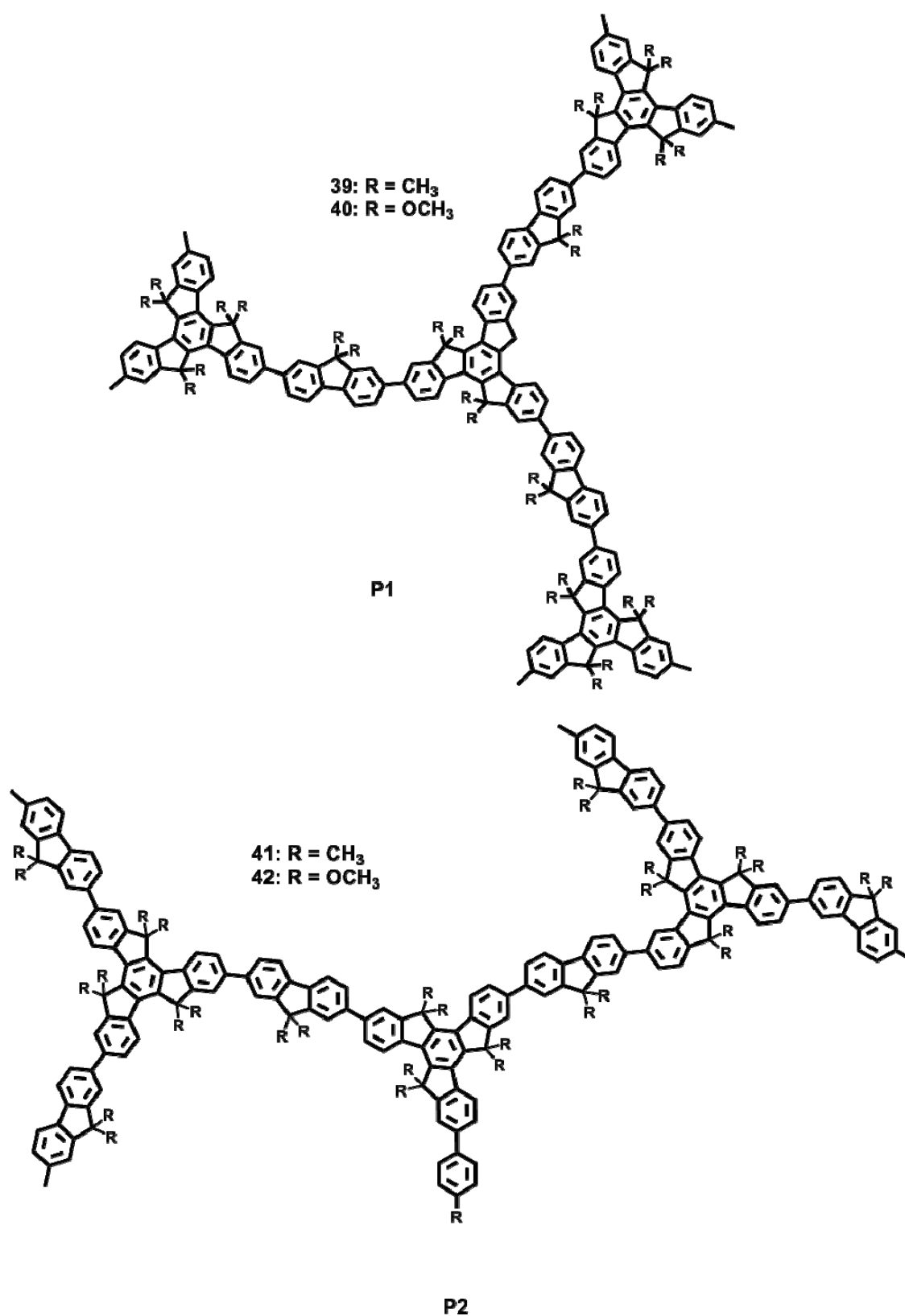
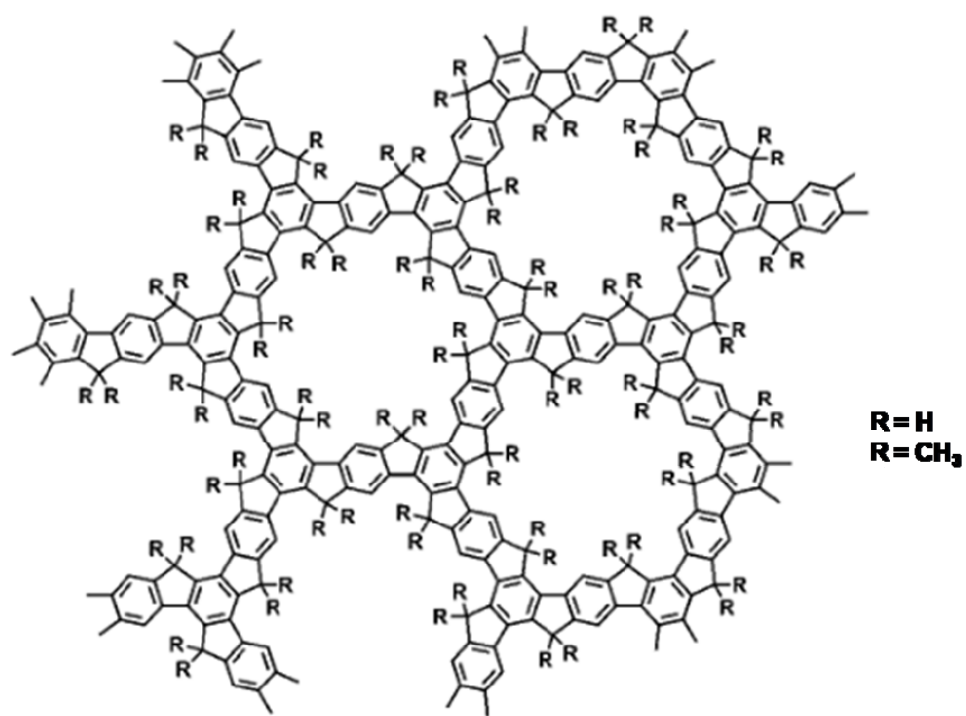
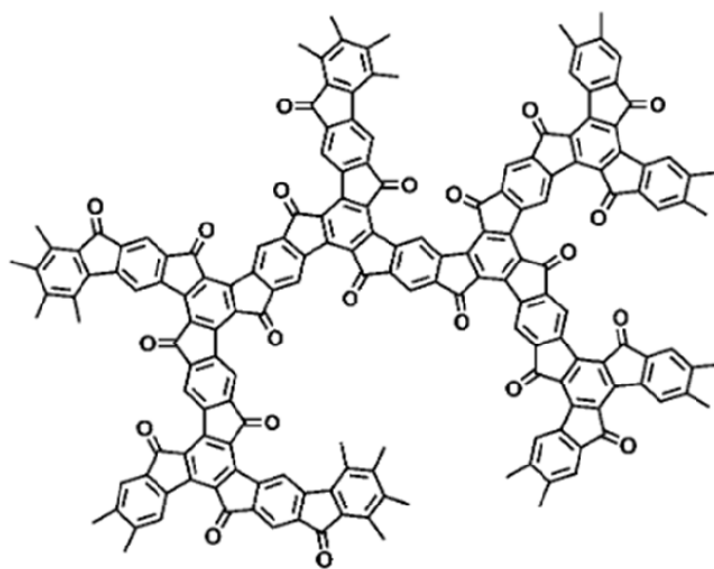


Figura 21: Estructuras de los polímeros 39-42.

Concretamente el problema de la auto-agregación en los polifluorenos, hace que se produzca un cambio radical en sus propiedades emisivas en estado sólido³² respecto de las propiedades de emisión observadas en disolución. Sin embargo en el polifluoreno copolimeroizado con truxeno este cambio de emisión en estado sólido no se observa, confirmando así que la introducción de las unidades de truxeno previenen la agregación del material final.

Los polímeros formados sólo por monómeros de truxeno y truxenona también han sido descritos en la bibliografía. En el año 2010, Scherf y col. utilizan la autocondensación en presencia de ácidos de tipo Lewis de monómeros bifuncionales de tipo indaceno, por su analogía con la estructura de la indanona, para obtener polímeros porosos basados en truxeno **P3** y truxenona **P4** (Figura 22).³³

**P3****P4****Figura 22:** Estructuras de los polímeros **P3** y **P4**.

3. Propiedades

3.1 Agregación en disolución

La autoorganización de las unidades moleculares en estructuras supremoleculares complejas mediante interacciones intermoleculares es habitual en la naturaleza. En concreto las interacciones de tipo areno-areno, juegan un papel importante por ejemplo en la clorofila, que se agrega y da lugar a la formación de super estructuras funcionales esenciales para el proceso de la fotosíntesis.

En sistemas sintéticos, las interacciones de tipo areno-areno dan lugar al apilamiento molecular para la obtención de materiales orgánicos unidimensionales (1D) con potenciales aplicaciones por ejemplo en sistemas electrónicos, ya que a lo largo de la columna, el solapamiento orbital facilita la migración de cargas a su través.

En disolución, la agregación de sistemas π se puede describir como un equilibrio químico entre la especie monomérica y el agregado formado. Para describir este tipo de equilibrio se han propuesto y aplicado diferentes modelos matemáticos.³⁴

Los modelos matemáticos utilizados más habitualmente son el modelo monómero-dímero y el modelo isodésmico.

En el modelo monómero-dímero se asume que únicamente existen especies monoméricas y diméricas en la disolución, excluyendo agregados de mayor tamaño. El equilibrio monómero-dímero puede ser descrito como:



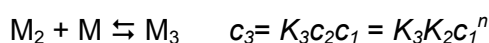
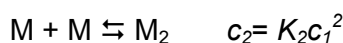
Donde la concentración de dímero puede ser expresada como:

$$c_2 = K_2 c_1^2 \quad \text{Ecuación 1}$$

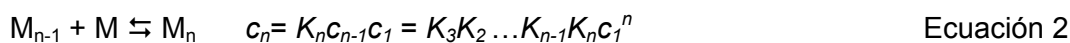
Donde c_1 y c_2 son las concentraciones del monómero y el dímero respectivamente y K_2 es la constante de dimerización.

Este modelo describe el proceso más simple de agregación que se puede dar en disolución.

El modelo isodésmico se basa en la adición sucesiva de moléculas al agregado, teniendo cada adición la misma energía libre de Gibbs y la misma constante de equilibrio. Este modelo se puede describir como:



...



Donde $c_1, c_2 \dots c_n$ son las concentraciones molares del monómero, dímero y especies n-mero, respectivamente, y $K_1, K_2, K_3 \dots K_n$ son las constantes de equilibrio de adición de una monómero a otro, a un dímero, a un trímero o a un agregado de tipo³⁴ n-1, respectivamente. Este sistema se caracteriza porque todas las constantes de equilibrio son iguales.

Existen otros modelos menos utilizados, que en definitiva son variaciones de los anteriormente expuestos.

Habitualmente, la técnica utilizada para la investigación de agregados en disolución es la resonancia magnética nuclear de protón (¹H-RMN), ya que es sencilla, precisa y además puede proporcionar información estructural sobre los agregados formados. Los cambios en los desplazamientos en ¹H-RMN en función de la concentración es un signo inequívoco de apilamiento aromático, hecho ampliamente documentado.³⁴ Cuando dos anillos o más se encuentran próximos en el espacio, el núcleo de una molécula se ve afectado por la corriente magnética del otro anillo, lo que produce un desplazamiento en su señal, normalmente a campos mayores. Estos desplazamientos son los que nos permiten extraer información acerca de los procesos de asociación.

Las moléculas discóticas, como el truxeno, presentan una fuerte tendencia a la autoagregación en disolución por apilamiento molecular. En 1999 Echevarren y col. publicaron uno de los primeros trabajos relacionados con este tema. En este trabajo se sustituían las posiciones 5,10,15 de la plataforma de **Tr** con tres cadenas de diferente naturaleza (Figura 6). Los autores observaron a través de experimentos de ¹H-RMN a concentración variable la agregación en disolución de los diferentes derivados en función de las cadenas utilizadas.¹⁶

Por otra parte, la Truxenona (**To**) (Figura 3) debido a la presencia de los tres grupos carbonilos en su estructura, que reducen considerablemente la densidad electrónica de la plataforma aromática, promueven una elevada tendencia a la asociación molecular a través de interacciones de tipo π-π.³⁵

En 2008 Wang y col. estudiaron la agregación en disolución de los derivados de **To**, **43**, **44** y **45** (Figura 23) además de las propiedades de isomería y su efecto en la

agregación de las moléculas, siendo este un trabajo pionero a cerca del estudio de la influencia de la isomería de posición en la plataforma de Truxenona.

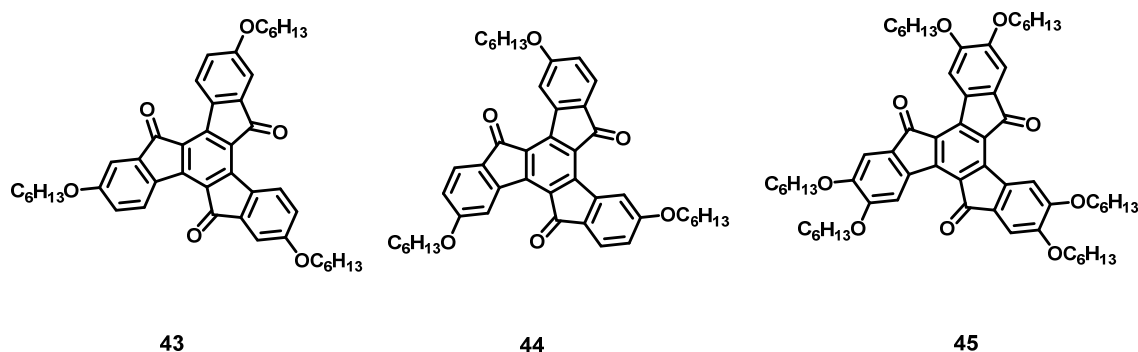


Figura 23: Estructuras derivadas de Truxenona **43**, **44** y **45**.

Se ha observado también la presencia de interacciones de tipo CH- π en moléculas análogas al truxeno como los derivados de triindol **46** y **47** (Figuras 24 y 25),^{36,37} profundizando más en el estudio de la naturaleza de las interacciones débiles que dirigen los procesos de agregación en disolución de las moléculas orgánicas discóticas haciendo un estudio sistemático del proceso de agregación de estas moléculas en función de la naturaleza electrónica de los sustituyentes de la periferia aromática. Estos trabajos constituyen los antecedentes del grupo que plantean el estudio de las fuerzas intermoleculares que dirigen la agregación en disolución del truxeno y la truxenona como objetivos de esta tesis.

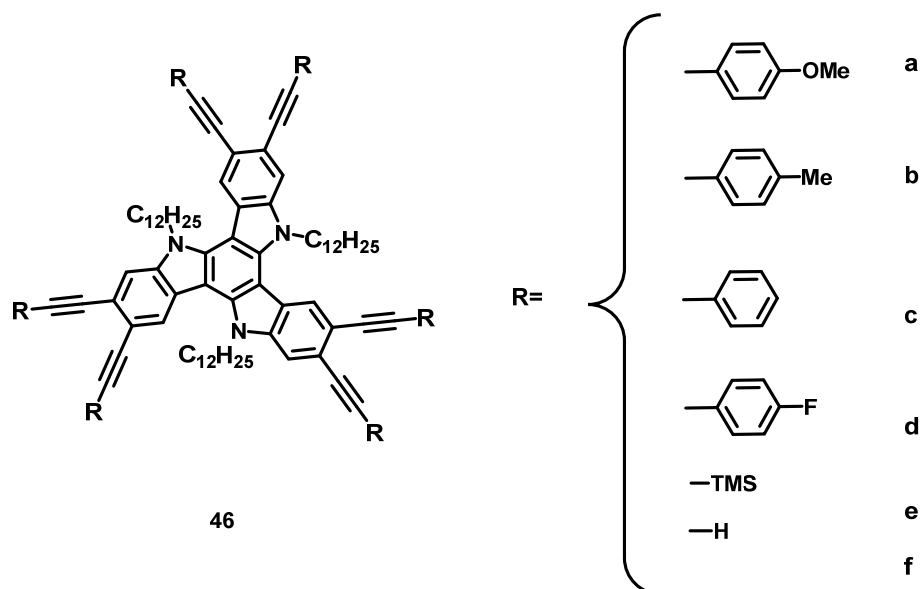


Figura 24: Estructura **46** hexasustituido en la periferia con cadenas de diferente naturaleza electrónica.

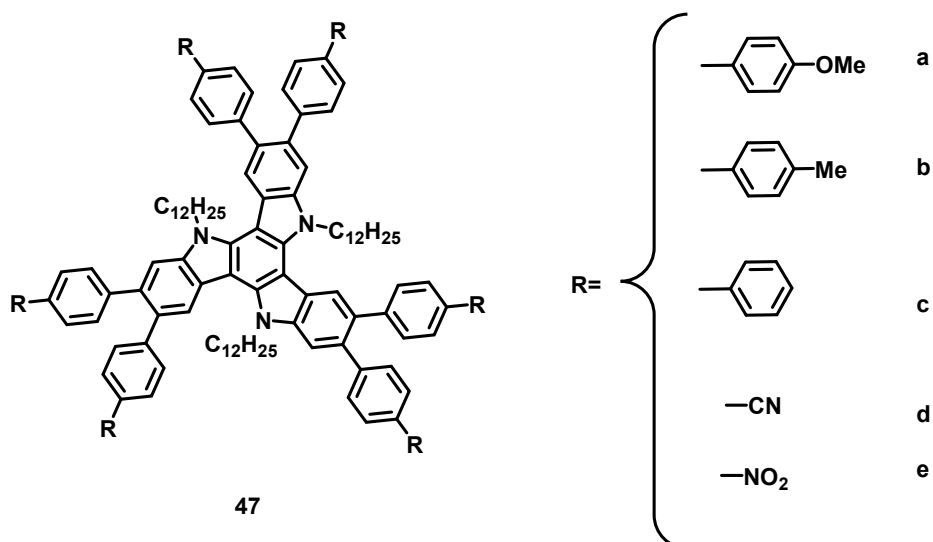


Figura 25: Estructura de **47** hexasustituido en la periferia con cadenas de diferente naturaleza electrónica.

3.2 Formación de Organogeles

La elevada tendencia de las moléculas discóticas a la agregación formando estructuras unidimensionales parece estar también en el origen de los procesos de gelificación de estas moléculas. El proceso de gelificación de disolventes ocurre por la agregación de moléculas de bajo peso molecular para formar fibras de alta relación de aspecto, que posteriormente se entrecruzan formando intersticios en los que queda atrapado el disolvente.³⁸ A pesar de que esta interesante propiedad de algunas moléculas está siendo intensamente estudiada en los últimos años, actualmente no está muy claro que proceso hace que una molécula se organice para atrapar disolvente, ya que en la mayoría de los casos, ha sido el azar el que ha dado como resultado la formación de estos geles supramoleculares. De ahí que la investigación en el diseño de moléculas y en el estudio de las propiedades físicas y morfológicas de estos geles sea un campo en pleno desarrollo. A pesar de esto, existen algunos factores que facilitan el diseño de gelificantes, como son por ejemplo modificaciones estructurales que permitan formar interacciones direccionales (por ejemplo enlaces de hidrógeno) que promuevan la formación de estructuras unidimensionales.³⁹ En términos generales, las moléculas gelificantes deben presentar ciertas características tales como la formación de interacciones no covalentes intermoleculares que promuevan el apilamiento molecular y formen fibras. Las interacciones de estas fibras con el disolvente deben ser tales que permitan un control de la solubilidad de la molécula y eviten su precipitación.

Las técnicas más habituales para la formación de geles supramoleculares son el calentamiento de la molécula y el disolvente en un sistema cerrado (generalmente un

vial) o los ultrasonidos. Ambas técnicas promueven la formación de agregados capaces de atrapar disolvente.⁴⁰

La elevada tendencia a la agregación del truxeno y la truxenona hacen a estas moléculas candidatas potenciales para la preparación de organogeles.

Actualmente, existen pocos ejemplos de moléculas gelificantes diseñados a partir de moléculas discóticas,⁴¹⁻⁴⁴ sin embargo es posible encontrar geles formados por moléculas basadas en truxeno. Como en el resto de propiedades exhibidas por los derivados de truxeno el patrón de sustitución utilizado tiene una fuerte influencia en arquitecturas supramolaculares en las que dichas moléculas se organizan, este hecho se muestra claramente en el caso de los derivados **48** y **49**.⁴⁵ Estas dos moléculas, (Figura 26), se comportan como gelificantes de varios disolventes orgánicos pero su diferente sustitución produce estructuras globulares para **48** y estructuras fibrilares para **49**.

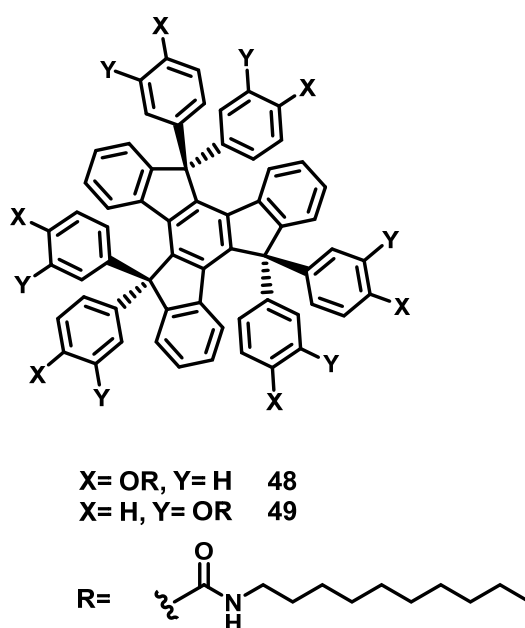


Figura26: Estructuras de los derivados **48** y **49**.

De las estructuras de **48** y **49**, se puede deducir que la fuerza conductora del proceso de gelificación son los enlaces de hidrógeno intermoleculares en los que se encuentran involucrados los grupos amida presentes en la estructura.

Recientemente se ha empezado a explorar el uso de los geles supramoleculares como materiales para la emisión a través de procesos de transferencia energética en sistemas dador-aceptor. Por ejemplo, en el estado excitado los oligofenilenvinilenos (OPVs) que poseen una elevada tendencia a organizarse son unos excelentes

dadores.⁴⁶ Para mejorar la eficiencia de la transferencia energética entre y también desde el punto de vista de la preparación de dispositivos, es importante entender este proceso en sistemas dador-aceptor formados por agregados extendidos, como son por ejemplo las fibras. En este contexto, la transferencia de energía utilizando los geles como soporte está atrayendo mucha atención hoy en día. Uno de los requerimientos principales para que se dé el proceso de transferencia de energía es la distancia existente entre el dador y el aceptor que forman el sistema, por eso la naturaleza fuertemente estructurada de los organogeles puede facilitar dicho proceso. A pesar de que se pueden encontrar numerosos trabajos en la bibliografía de moléculas discóticas formando parte de sistemas dador-aceptor para transferencia de energía no es posible encontrar trabajos de moléculas discóticas gelificantes que además formen parte de un sistema dador-aceptor en procesos de transferencia de energía.

3.1 Propiedad de Cristal Líquido

La topología discótica del truxeno está también en el origen de las propiedades mesomórficas de este compuesto.

Los primeros estudios que mencionaban las propiedades del truxeno como cristal líquido termótropo fueron publicados en 1980 y a partir de ese momento se pueden encontrar numerosos trabajos en la bibliografía estudiando relacionado con estas interesantes propiedades.⁴⁷⁻⁴⁹ (Figura 27).

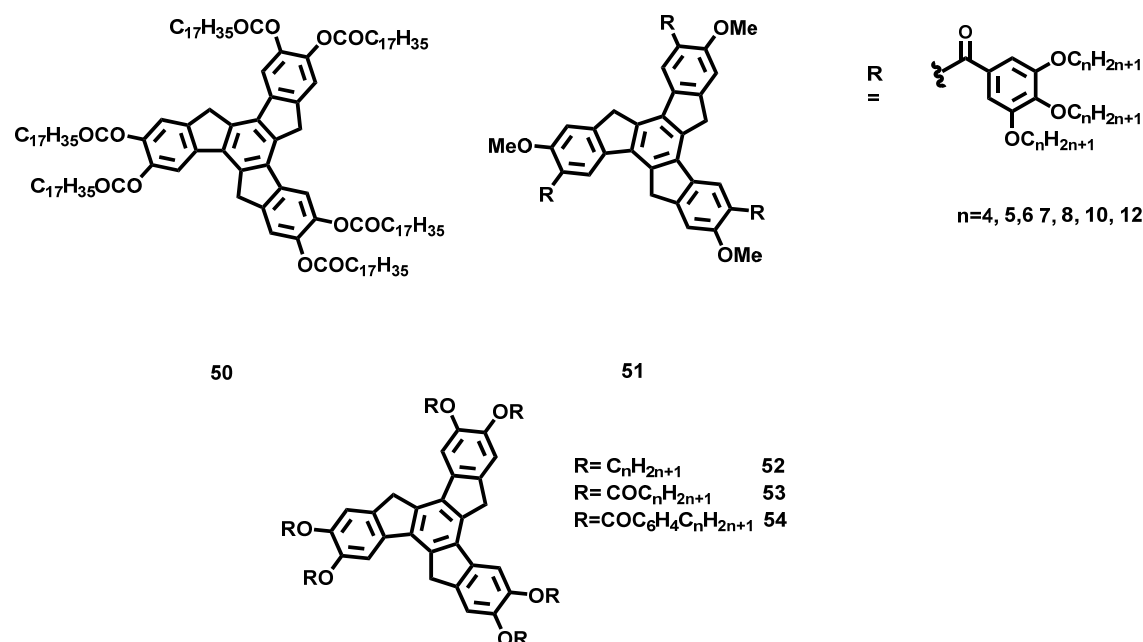


Figura 27: Estructuras de derivados de Truxeno estudiados por sus propiedades como cristal líquido.

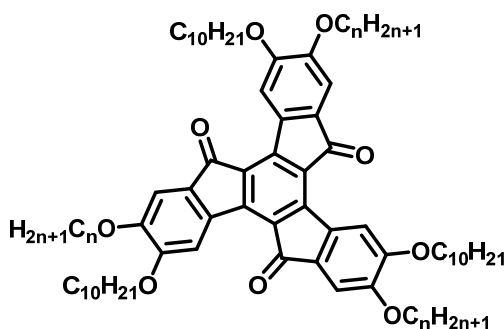
Los derivados hexaéter o hexaéster de truxeno, han sido ampliamente estudiados por sus propiedades de cristal líquido.

El derivado **50** presenta interesantes propiedades de cristal líquido que incluyen fases columnares, isotrópicas y nemáticas⁵⁰ y una fase cristalina persistente en un gran rango de temperatura.⁵¹ Como se deduce del comportamiento comentado para el derivado **50**, los derivados de Truxeno presentan un comportamiento polimórfico muy complejo.

La sustitución periférica del núcleo de Truxeno tiene una influencia en el polimorfismo anteriormente mencionado, así el estudio de los derivados **51-54**, que presentan una periferia hexasustituida con diferentes longitudes de las cadenas alquílicas, presentaban un polimorfismo muy variado.

El derivado **51** se encuentra asimétricamente sustituido en la periferia, lo que parece variar drásticamente su comportamiento polimórfico, ya que posee una única mesofase columnar hexagonal estable en un amplio rango de temperatura. Este hecho parece indicar que es posible simplificar el comportamiento térmico de los derivados de truxeno a través de la sustitución periférica asimétrica.

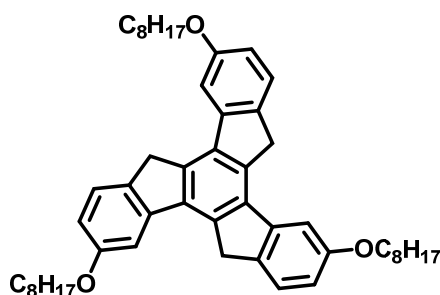
Existen ejemplos de Truxenonas hexa sustituidas en la periferia con propiedades de cristal líquido, como por ejemplo el derivado **55**, cuya periferia presenta una sustitución asimétrica de cadenas alcoxi largas (Figura 28).⁵² Es interesante observar cómo una vez más la sustitución asimétrica de la plataforma influye en el mesomorfismo del material, ya que al igual que sucedía con el derivado de truxeno sustituido asimétricamente, el derivado **55** presenta una única mesofase de tipo columnar hexagonal en un amplio rango de temperaturas.



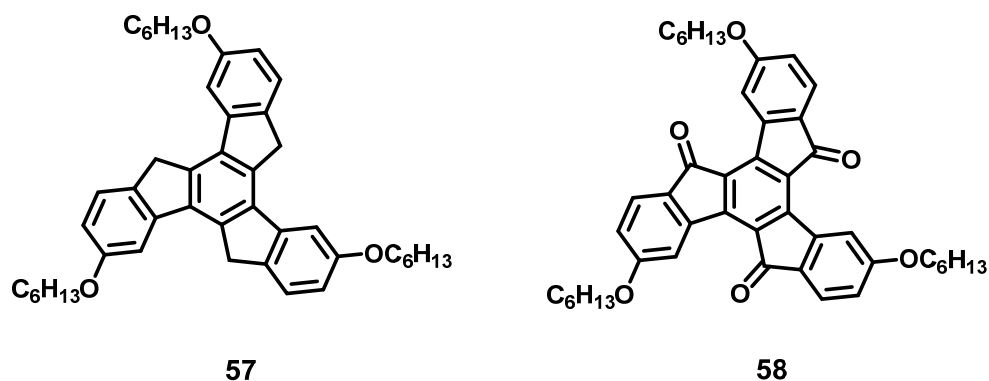
55

Figura 28: Estructura del derivado **55**.

Es posible inducir propiedades de cristal líquido en el truxeno utilizando únicamente con tres cadenas periféricas de tipo alcoxi, como demostraron en el año 2011 Shimizu y col. (Figura 29). A pesar de que el derivado **56** presenta una única mesofase columnar hexagonal, su estabilidad térmica es menor que la de los compuestos hexa sustituidos análogos, los autores atribuyen esta menor estabilidad térmica a una menor nanosegregación entre el núcleo aromático y las cadenas alquílicas.⁵³

**56****Figura 29:** Estructura del derivado **56**.

Gracias a la similitud estructural de los derivados **57** y **58** (Figura 30) se llevó a cabo la preparación de una mezcla física de estos derivados en la que se observó propiedades de cristal líquido para la mezcla 1:1 **57/58** que presentaba una temperatura de mesofase a una temperatura intermedia (170 °C) respecto de **57** y **58**.¹⁴

**57****58****Figura 30:** Estructuras de los derivados **57** y **58**.

Además debido a la diferente naturaleza electrónica de ambos derivados, esta mezcla constituía un sistema dador-aceptor cuya primera interacción electrónica podía

ser observada por el drástico cambio de color, debido a la transferencia de carga intermolecular, producida al mezclar disoluciones equimolares de **57** y **58**.

En el año 2014, Hanna y col. describieron unos derivados de Truxeno triplemente sustituidos en las posiciones 1, 5, 9 con cadenas alquílicas de diferentes longitudes que presentaban propiedades de cristal líquido y un comportamiento ambipolar en el transporte de carga (Figura 31). Los autores acceden a esta nada habitual sustitución del truxeno, a través de la trimerización de la 4-alkil-indan-1-ona, sustituida con la cadena alquílica adecuada. Este trabajo es muy interesante ya que nos presenta una sustitución no habitual de la plataforma de truxeno, cuyos derivados poseen propiedades de cristal líquido, **59** presenta una mesofase columnar hexagonal de alta temperatura que bajo enfriamiento cristaliza, y **60** presentan una mesofase columnar hexagonal de alta temperatura, que evoluciona durante el enfriamiento a una fase columnar rectangular y finalmente cristaliza. Una vez más, se puede observar la influencia que tiene la longitud de las cadenas utilizadas en las propiedades finales, ya que nos encontramos dos comportamientos mesomórficos en función de la longitud de la cadena para **59** y **60**.⁵⁴

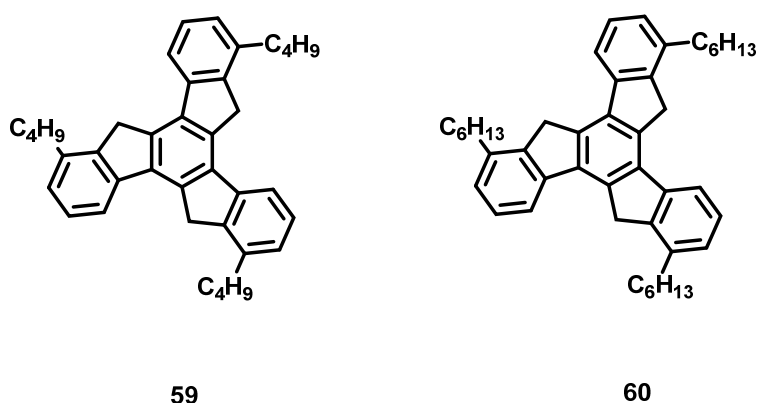


Figura 31: Estructuras de los derivados **59** y **60**.

4. Aplicaciones en Electrónica Orgánica

La electrónica orgánica es un campo que se ha desarrollado ampliamente en las últimas décadas. La oportunidad de obtener materiales diseñados con las propiedades adecuadas para cada funcionalidad es una perspectiva que se encuentra cada vez más cercana gracias a la gran cantidad de trabajo que se está realizando en esta área.

La elevada atención que han atraído los semiconductores orgánicos se debe principalmente a que presentan unas ventajas únicas derivadas de su naturaleza orgánica como son una elevada riqueza estructural, acceso sintético sencillo y buena procesabilidad entre otras. A pesar de estas ventajas frente a los semiconductores de

tipo inorgánico, también presentan una serie de inconvenientes casi todos derivados de la falta de estabilidad de estos materiales.

Una de las primeras preguntas que podemos plantear en este tema es por supuesto, si podremos fabricar dispositivos que posean electrónica basada en semiconductores orgánicos o alguna otra propiedad análoga que pueda rivalizar o incluso superar a los dispositivos tradicionales basados en materiales inorgánicos. El funcionamiento de cualquier dispositivo electrónico está basado en el transporte de carga a través de los semiconductores, este transporte está cuantificado por la movilidad de los portadores de carga, μ . Este parámetro refleja la velocidad con la que se mueven los portadores de carga (huecos o electrones) en el material y está directamente relacionado con el campo eléctrico aplicado mediante la expresión $v = \mu \cdot E$.

Se han realizado grandes avances en la movilidad de los semiconductores orgánicos, existiendo actualmente compuestos con movilidades del orden de $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, valor asociado al silicio amorfo que se utiliza para la fabricación de paneles solares comerciales.

La característica principal que comparten los semiconductores orgánicos es que presentan un sistema aromático π -conjugado que permite una elevada movilidad de los electrones. Las moléculas π -conjugadas ricas en electrones se comportan generalmente como semiconductores de tipo p (conducción por huecos). Las moléculas π -conjugadas deficientes en electrones o que presentan grupos fuertemente electroatrayentes en su estructura se suelen comportar como semiconductores de tipo n. Estos últimos semiconductores están menos desarrollados que los de tipo p, ya que presentan una serie de desventajas intrínsecas a la conducción de electrones como es la sensibilidad de estos materiales ante oxidantes como el agua o el oxígeno presentes en la atmósfera.

Los mecanismos propuestos actualmente para el transporte de carga consideran regímenes extremos,⁵⁵ dependiendo del orden del material, para los sólidos cristalinos se propone un modelo de bandas, semejante al empleado para los semiconductores inorgánicos, en los sólidos amorfos o en los polímeros se propone un modelo en el que el polarón va saltando de un estado localizado a otro. Se están discutiendo modelos intermedios entre los dos regímenes anteriormente descritos, aunque aun no se ha concluido nada al respecto.^{56,57}

Independientemente del régimen de transporte que consideremos, la magnitud del acoplamiento electrónico, representado por la integral de transferencia, que expresa la facilidad del transporte de carga entre dos moléculas adyacentes, juega un papel

fundamental en el conocimiento de las propiedades de transporte de carga. El acoplamiento electrónico es muy sensible a la posición relativa de las unidades que interactúan y por lo tanto la eficiencia del transporte de carga está íntimamente relacionada con el orden molecular en el conjunto del material. Así, se han medido muy buenas movilidades de carga en materiales cristalinos, sin embargo el procesamiento de estos materiales es complejo ya que son quebradizos y frágiles, en el otro extremo encontramos los materiales amorfos y los polímeros, que presentan un fácil procesamiento pero las medidas de movilidad sobre ellos son bajas, debido al desorden inherente a sus estructuras. Los cristales líquidos presentan una situación intermedia, ya que son fácilmente procesables debido a su fluidez y además mantienen un orden supramolecular apreciable.

Los cristales líquidos son fácilmente alineables por efecto de la temperatura o de los disolventes. Concretamente los cristales líquidos discóticos, que se caracterizan por tener un núcleo rígido conjugado rodeado por un número determinado de cadenas alquílicas son moléculas muy prometedoras en el campo de la electrónica orgánica.

Estas moléculas se organizan generalmente en estructuras columnares por apilamiento de una molécula sobre otra por interacción de sus sistemas π con distancias cortas molécula-molécula facilitando así el mecanismo de movilidad de cargas en un espacio unidimensional.

En este contexto general, el truxeno y la truxenona son unos candidatos excepcionales para ser utilizados como semiconductores orgánicos ya que núcleos poliaromáticos presentan propiedades semiconductoras de tipo p y de tipo n respectivamente y debido a su estructura discótica y la funcionalización periférica adecuada, pueden presentar propiedades de cristal líquido.

Debido a su núcleo rico en electrones, el truxeno puede ser considerado como un semiconductor de tipo p (semiconducción por huecos), mientras que la oxidación de sus posiciones 5,10,15 que da como resultado la producción de truxenona, genera un núcleo deficiente en electrones que presentará por tanto propiedades semiconductoras de tipo n (semiconducción por electrones).

Dentro de la electrónica orgánica los dispositivos que más se han desarrollado son OLEDs, OFETs y OPVs (Figura 32) por ese orden, y ya existen bastantes ejemplos en la literatura en los que se utilizan derivados de truxeno para la preparación de este tipo de dispositivos.

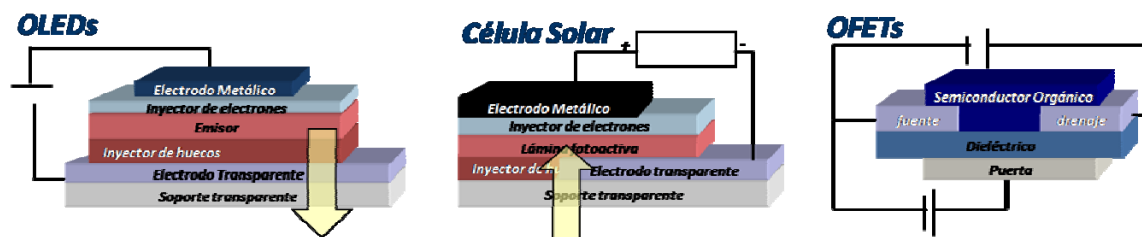


Figura 32: Arquitectura de un OLED, OPV y de un OFET.

Como se ha comentado anteriormente la molécula de truxeno además de presentar unas interesantes propiedades semiconductoras de tipo p, tiene una emisión intrínseca azul fuerte muy interesante, lo que le hace adecuado para la construcción de diodos emisores de luz de ese color o para combinarlo con otros colores y acceder a luz blanca.

La forma de la molécula y la longitud de las cadenas unidas a la plataforma son determinantes en las propiedades fotoluminescentes del material, ya que tanto las energías de transición como los momentos dipolares presentes en las moléculas dependen de los dos patrones comentados anteriormente.⁵⁸ Existen estudios detallados de las propiedades fotofísicas de los derivados de truxeno con oligofluorenos como sustituyentes en la periferia de la plataforma (**22**) (Figura 13), que muestran que existe una relación clara entre la longitud de las cadenas periféricas y el desplazamiento del máximo de absorción y emisión hacia longitudes de onda mayores. Se observó que el coeficiente de extinción molar del derivado de truxeno era tres veces mayor que el del oligofluoreno, para un oligofluoreno de una longitud dada, comparado con el mismo oligofluoreno antes de unirse a la plataforma de truxeno.⁵⁹ La longitud de estas cadenas parece afectar además al rendimiento cuántico de fluorescencia en el mismo sentido que al coeficiente de extinción molar. Sin embargo el tiempo de vida media de las especies radiativas presenta la relación inversa con la longitud de las cadenas, ya que el tiempo de vida media de los oligofluorenos de partida era mayor que el de las especies formadas al ser anclados a la plataforma de truxeno.

La elección de los conectores que unen el núcleo de truxeno con las cadenas periféricas afecta de manera directa a las propiedades ópticas. Este hecho se determinó mediante el estudio de una serie de derivados (Figura 33). Observándose que el uso de enlaces dobles (**65**) como conectores facilita la transferencia de carga frente a las moléculas que tenían un triple enlace como conector.⁶⁰

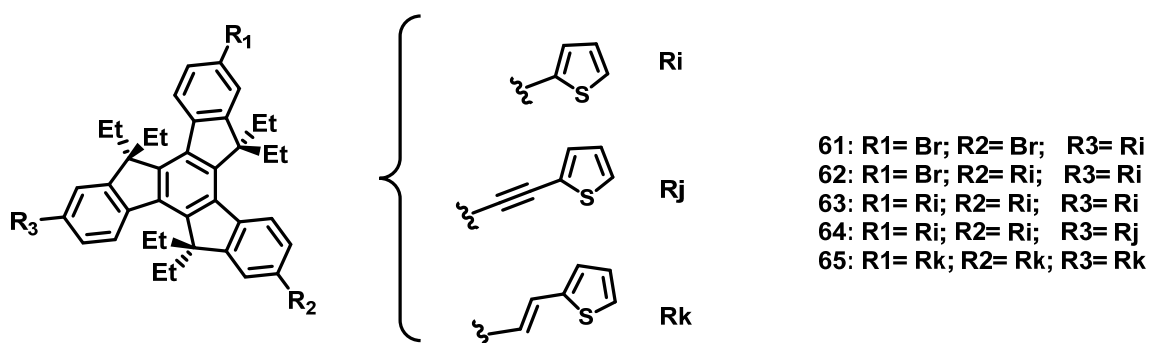


Figura 33: Derivados de Truxeno **61-65** funcionalizados en la periferia con unidades de tiofeno utilizando diferentes conectores.

Existen también estructuras de tipo dímero basadas en truxeno estudiadas por sus propiedades fotoluminiscentes, en las que se conectan dos unidades de truxeno a través de espaciadores π -conjugados.⁶¹ Utilizando oligotienilenvinilenos como espaciadores conectados a truxeno se disminuyen las propiedades de agregación estos, de manera que se puede observar un aumento del rendimiento cuántico de fluorescencia del dímero conjugado (**66**) frente al rendimiento cuántico observado para los espaciadores cuando no están situados uniendo moléculas de truxeno (Figura 34).

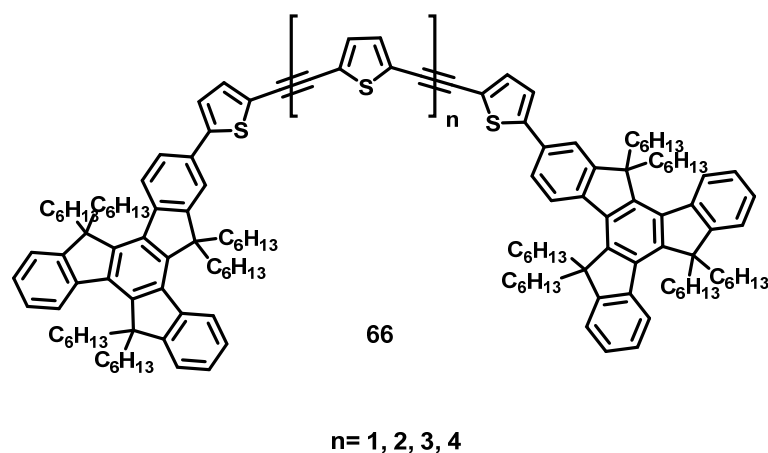


Figura 34: Estructura del derivados de **66**.

Estos primeros estudios acerca de la influencia de los espaciadores conjugados en las propiedades luminiscentes de los derivados de truxeno, han servido para el diseño de nuevos materiales dador-aceptor (“push-pull”). Se han utilizado tanto porfirinas como trifetilaminas o dimesitilboranos como grupos dadores o aceptores de electrones.²⁴ Gracias a los estudios previos llevados a cabo se pudo prever el desplazamiento hacia el rojo de la banda de absorción del truxeno sin que la banda Q de la porfirina se viese afectada, además se consiguió un significativo aumento del

rendimiento cuántico de fluorescencia, desde 0.19 para la porfirina libre a 0.30 en el compuesto funcionalizado (**67**) (Figura 35).

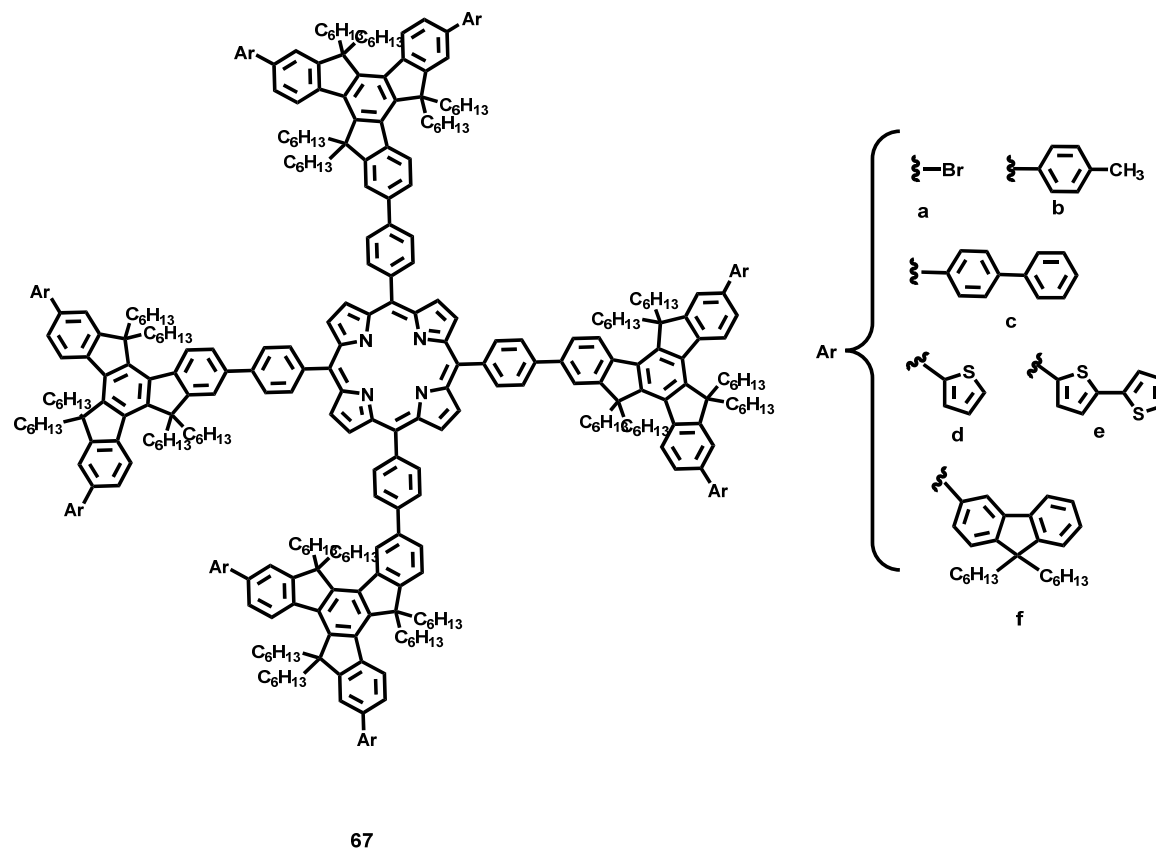


Figura 35: Complejo dador-aceptor Truxeno-porfina **67** con diferentes sustituciones periféricas.

Utilizando trifenilamina como sustituyente rico en electrones o trifenilborano como sustituyente deficiente en electrones, el núcleo de truxeno gracias a su conjugación extendida, puede actuar como aceptor o dador de electrones respectivamente. Utilizando estos sistemas dador-aceptor podemos incrementar el rendimiento cuántico de fluorescencia del material final. Concretamente para los derivados **68** y **69** (Figura 36) se observaron rendimientos cuánticos de fluorescencia de 0.34 y 0.27 respectivamente, frente a los 0.07 que presentaba el derivado de truxeno sin funcionalizar en la periferia, lo que supone un aumento de 4-5 veces respecto al valor inicial.

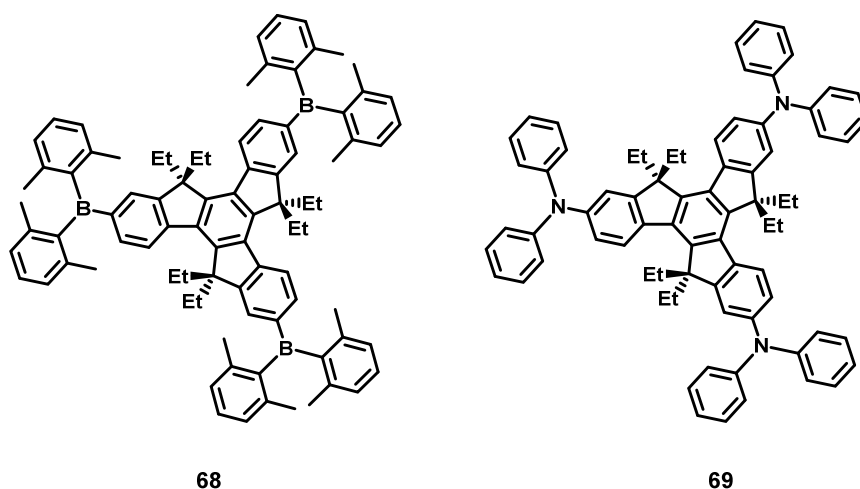


Figura 36: Estructuras de los derivados de truxeno **68** y **69** como ejemplos de nuevos materiales dador-aceptor.

Este aumento de la fluorescencia fue atribuido inicialmente a un proceso de transferencia de carga fotoinducida. Un año más tarde se publica un trabajo que estudia en profundidad el solvatocromismo de sistemas dador aceptor con dimesitilboranos (**68**) como grupos funcionales, donde se evidenciaba un comportamiento solvatocrómico anómalo.²⁴ En particular se observó que los espectros de fluorescencia de estas moléculas eran muy sensibles al medio prótico o aprótico sin observarse sin embargo, cambios en los espectros de absorción de los mismos derivados. Estos resultados hacen a estos sistemas dador-aceptor buenos candidatos para ser utilizados como sensores de polaridad.

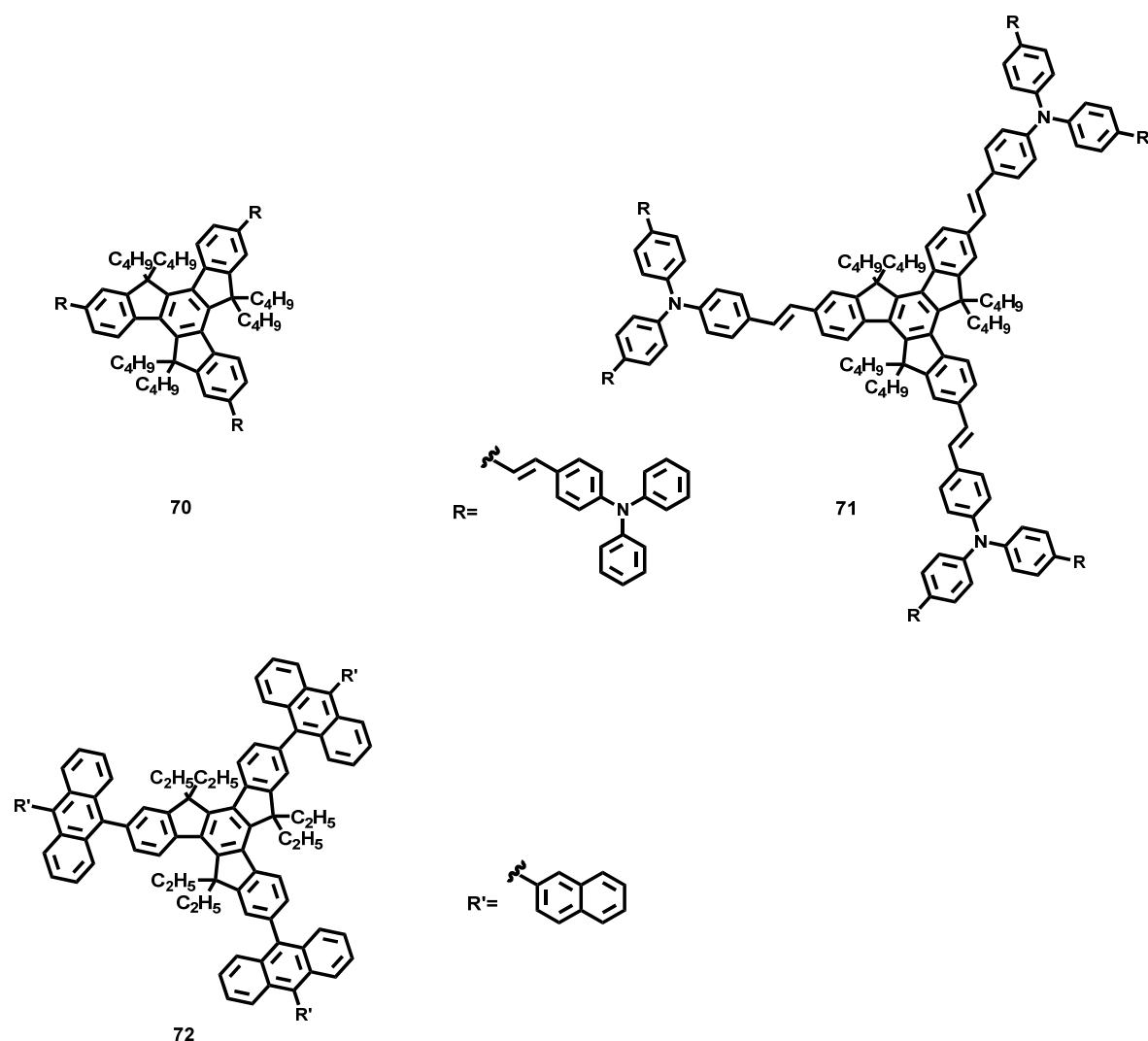


Figura 37: Estructuras de los derivados de **Tr 70**, **71** y **72**, utilizados para la fabricación de OLEDs.

Los derivados **70** y **71** (Figura 37) se han utilizado como materiales transportadores de huecos en la preparación de dispositivos de tipo OLEDs, presentando la ventaja de poder ser procesados desde disolución, ya que presentan una buena solubilidad en los disolventes orgánicos comunes, preparándose de esta manera películas de buena calidad haciendo de ellos buenos candidatos para la fabricación de dispositivos.⁶² Aprovechando la emisión azul intrínseca del truxeno, se han usado algunos de estos derivados como emisores azules con propiedades semiconductoras, como por ejemplo el derivado **72**, que presenta en su estructura periférica cadenas antraceno y con el que se han preparado OLEDs de color azul,⁶³ al igual que con el derivado **35**, aunque este segundo derivado presentaba estructura dendrítica.

Además de las buenas propiedades emisoras del truxeno, como se comentó anteriormente, tanto él como su derivado oxidado **To**, presentan propiedades semiconductoras.

Es posible encontrar numerosos ejemplos en la bibliografía en los que se estudia esta interesante propiedad en materiales basados tanto en **Tr** como en **To**, generalmente aprovechando sus propiedades de cristal líquido.

La organización de algunas moléculas en mesofases típicas de cristal líquido se ha estudiado además en su aplicación a la electrónica orgánica. Concretamente el compuesto **56** (Figura 28) se ha utilizado como transportador de huecos, presentando una movilidad de huecos, medida en una mesofase columnar hexagonal, de $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, valor comparable al del silicio amorfo.⁶⁴

En el año 2013 se mejora ligeramente el valor de movilidad de huecos del derivado **57**, ya que el derivado **32** (Figura 18) presenta una movilidad de huecos de $4.2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, valor que puede ser superado para este mismo compuesto si la medida se lleva a cabo a bajas temperaturas, alcanzando un valor de $0.1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.²⁸

Los materiales orgánicos semiconductores de tipo n se han desarrollado menos que los de tipo p, ya que presentan una serie de problemas propios a la hora de ser implementados en dispositivos. Los semiconductores orgánicos tipo n son altamente reactivos a impurezas como el agua y el oxígeno ambiental, por lo que deben ser encapsulados para evitar su degradación en el dispositivo, lo que conlleva un sobre coste adicional en el proceso de fabricación del mismo. Debido a esto, la modulación de sus propiedades redox y por tanto de la energía de sus orbitales frontera, es fundamental para salvar este obstáculo y poder trabajar con ellos sin necesidad de encapsulado. La sustitución con grupos altamente electroaceptores es la estrategia más utilizada para modular el potencial de reducción de las moléculas y así solventar este problema. Sin embargo la introducción en las estructuras de este tipo de grupos funcionales, conlleva una disminución apreciable de la solubilidad del material, de manera que es necesario encontrar un equilibrio entre ambas propiedades, que repercutirán de manera directa en la fabricación del dispositivo.⁶⁵⁻⁶⁷

El comportamiento como potencial semiconductor de los derivados de truxenona se ha estudiado en diversos trabajos, que se basan en el comportamiento electroquímico de dichos materiales, los cuales presentan potenciales de reducción negativos, lo que indica su facilidad para captar electrones (ya que presentan núcleo deficitario en los mismos como se comentó más arriba).

En numerosos trabajos de Pei y col. se hace referencia al uso potencial de los derivados de truxenona como semiconductores de tipo n, por ejemplo los derivados **58** (Figura 30), **73** y **74** están recogidos en la bibliografía como tal (Figura 39).³⁵

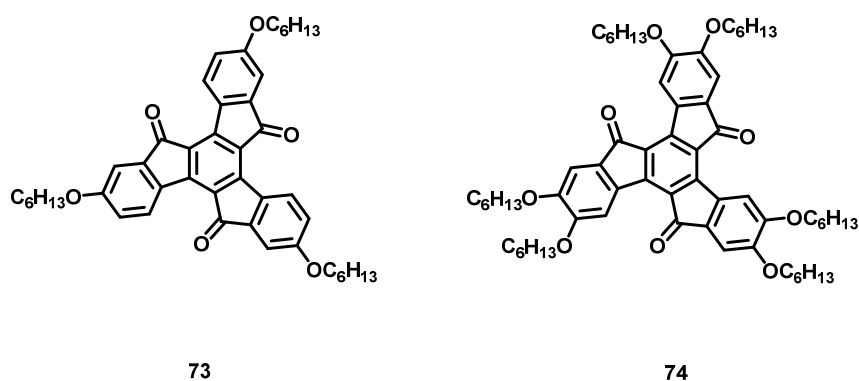


Figura 38: Estructuras de los derivados de To, **73** y **74**.

Es interesante resaltar que tanto **58** como **73** son isómeros de posición. Este detallado trabajo aborda el interesante tema de la isomería de posición en estos derivados y la profunda relación estructura-propiedad existente en los mismos. Encontraron que las diferencias observadas entre estos dos isómeros, eran debidas al momento cuadrangular residual presente en cada molécula y que casi dos veces mayor, en valor absoluto, para **73** que para **58**.

Como se ha explicado anteriormente, es posible variar las propiedades de conducción del truxeno (semiconductor de tipo p) sustituyendo con grupos electroaceptores las posiciones CH₂ puente de la plataforma, con esta modificación estructural pasamos de tener un transportador de huecos a un transportador de electrones (semiconductor tipo n), ya que tenemos una plataforma aromática deficiente en electrones.

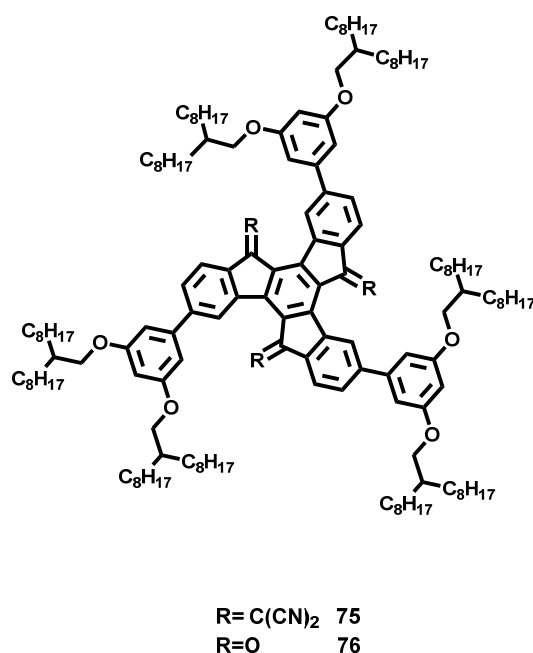


Figura 39: Estructuras de los derivados **75** y **76**.

La introducción de grupos dicianometano o grupos carbonilo en la plataforma del truxeno, debido a su elevado carácter electroceptor y a su conjugación con la plataforma del mismo, produce que ambos derivados presenten potenciales de reducción reversibles y comparables en valor a los observados para el C_{60} concretamente el derivado **75** (Figura 40) presenta un primer potencial de reducción menos negativo que el C_{60} , indicativo del elevado efecto aceptor del grupo dicianometano presente en su estructura.⁶⁸ Ambos derivados se comportan como semiconductores de tipo n sobre los que se han podido medir movilidades de electrones de $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivamente para **76** y **75**.

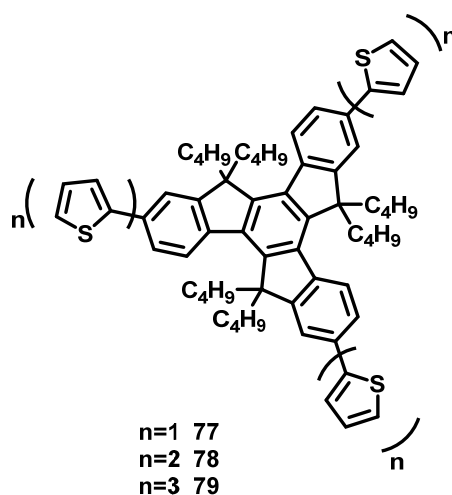


Figura 40: Estructura de los derivados **77**, **78** y **79** utilizados para la fabricación de OFETs.

Las movilidades encontrados para los derivados **77**, **78** y **79** son $1.03 \cdot 10^{-3}$, $6.5 \cdot 10^{-4}$ y $2.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivamente (Figura 41).

El truxeno puede ser utilizado para aplicaciones fotovoltaicas y de hecho esta molécula es considerada por numerosos autores como la molécula “ideal” debido a su núcleo π -conjugado que es perfecto para la preparación de moléculas radiales como futuros nuevos materiales para aplicaciones fotovoltaicas. Muchos colorantes preparados para ser utilizados en células solares sensibilizadas con colorantes (DSSC) y materiales dadores de electrones para la preparación de OPVs en estado sólido se han desarrollado a partir de la molécula de truxeno debido a su buena afinidad con los derivados de fullereno, ya que una buena compatibilidad entre el colorante y el material utilizado como aceptor (en este caso los derivado de fullereno) es un parámetro que afecta de manera definitiva a la optimización de la transferencia electrónica. Existen bastantes estructuras en la literatura basadas en la estructura de truxeno para este fin, (Figura 42).

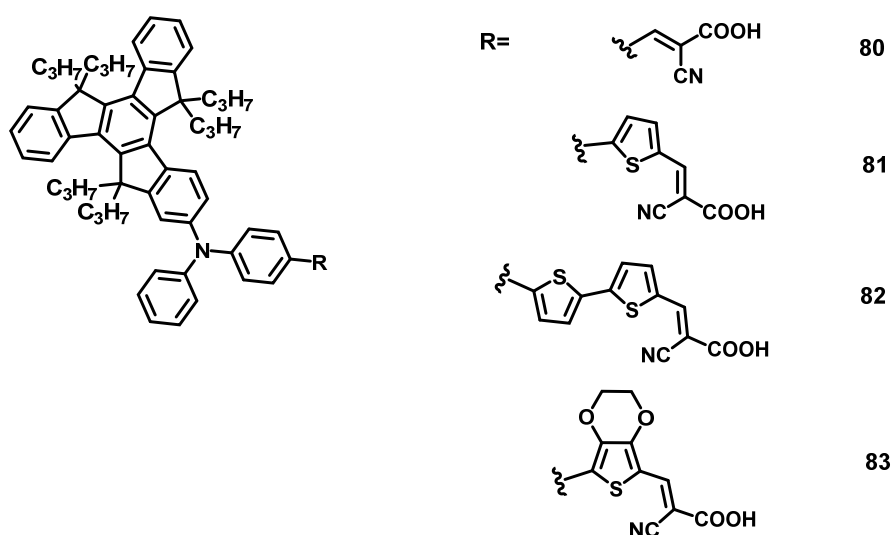


Figura 41: Estructuras de varios derivados de Truxeno, **80**, **81**, **82** y **83** utilizados para la preparación de DSSCs.

La introducción de cadenas alquílicas en la plataforma de truxeno es una de las estrategias más utilizadas para evitar fenómenos de agregación como se ha mencionado anteriormente. Las moléculas **80-83** presentan cadenas de propilo para este fin concreto, ya que el apilamiento π - π de las moléculas es un gran inconveniente a la hora de obtener buenos resultados en dispositivos fotovoltaicos.⁶⁹ Para estos derivados el valor máximo de eficiencia de conversión de fotones en corriente (PCE, photon-to-current conversión efficiency) corresponde al derivado **83**, que contiene un

espaciador conjugado con una unidad de EDOT en su estructura, siendo este valor de 6.04%.

Se ha explorado también la posibilidad de preparar estructuras de tipo D- π -A, formadas por un dador electrónico, un espaciador conjugado y un aceptor, un ejemplo de ellos son los derivados **84** y **85** (Figura 43).⁷⁰

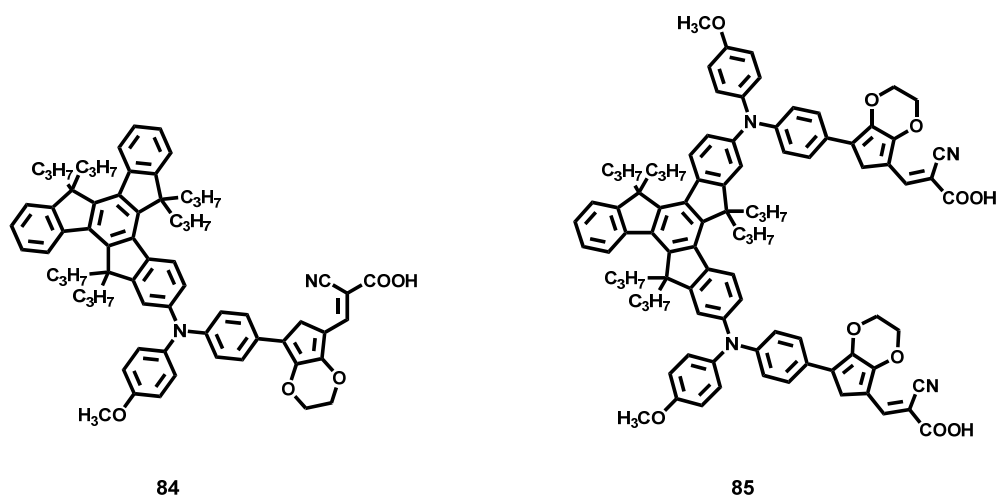
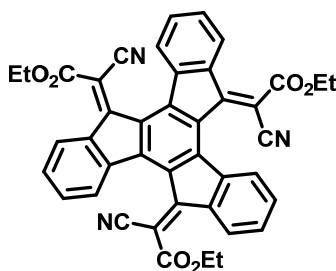


Figura 42: Estructuras de los sistemas D- π -A **84** y **85** basados en la estructura de truxeno.

Sin embargo los resultados encontrados para estos derivados (**84** y **85**) no superan el valor de PCE encontrado para el derivado **83**.

Es posible encontrar diferentes ejemplos en la bibliografía que utilizan derivados de truxenona para aplicaciones fotovoltaicas.

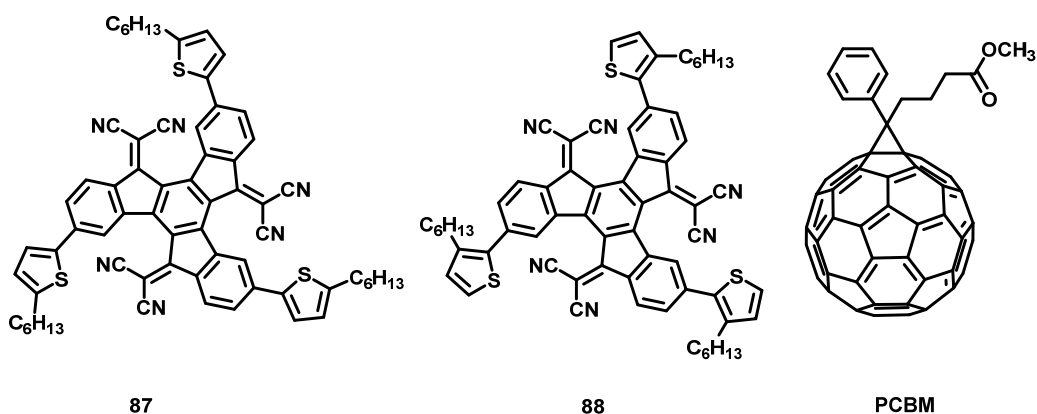
En el año 2006, Wang y col. describieron el derivado **86** (Figura 43) basado en **To**, sobre el que estudiaron las propiedades potenciales de semiconducción tipo n. Para **70** se obtuvo un valor de $0.32 \mu\text{J cm}^{-2}$ para las medidas de fotocorriente, uno de los mejores valores encontrados para receptores positivos y comparable a los valores publicados para receptores negativos.⁷¹



86

Figura 43: Estructura de **86**.

En 2013, Nielsen y col. describen preparación de células solares de doble capa utilizando como lámina aceptora películas preparadas con los derivados **87** y **88** (Figura 44).⁷² Utilizando como dadores o una ftalocianina de zinc o una subftalocianina también de zinc. Los valores de eficiencia de conversión de fotones en electrones, PCE (por sus siglas en inglés) encontrados para estos sistemas de medida fueron de 1.0 % y 0.6 % utilizando **87** con la subftalocianina y la ftalocianina respectivamente y de 0.7 % y 0.1 % utilizando **88** en los mismos sistemas de medida. En las condiciones de estudiadas, utilizado el PCBM como referencia de los compuestos dadores, se encontraron unos valores de PCE de 0.8 % y 1.1 % para los sistemas con subftalocianina y con ftalocianina respectivamente. Es interesante resaltar, que el dispositivo que contiene el derivado **87** convenientemente combinados con la subftalocianina presenta un PCE mayor que la preparada con PCBM, además, los resultados obtenidos nos indican la importancia de la posición relativa de las cadenas alquílicas periféricas, reflejada en la diferencia de resultados encontrados para **87** y **88**.

Figura 44: Estructuras de **87**, **88** y PCBM.

En 2014, estos mismos investigadores, realizaron una serie de modificaciones estructurales sobre la estructura de un derivado de truxenona **89**, análogo a **87** (mismas cadenas laterales). Mediante reacciones de Knoevenagel sobre los grupos carbonilo de la estructura, introdujeron 1, 2 ó 3 grupos cianoacetato en la estructura de **89**, obteniéndose los derivados **90**, **91** y **92** (Figura 45). Por analogía al trabajo anteriormente mencionado, prepararon dispositivos fotovoltaicos de doble capa para determinar la capacidad de los nuevos derivados como compuestos aceptores para este tipo de dispositivos. Nuevamente los mejores valores de PCE para estos dadores se encontraron utilizando como dador la subtalociacinina anteriormente utilizada, siendo estos de 0.15 %, 0.18 % y 0.28 % respectivamente para **90**, **91** y **92**, no superando en ningún caso el valor anteriormente encontrado para los derivados **87** y **88**.⁷³

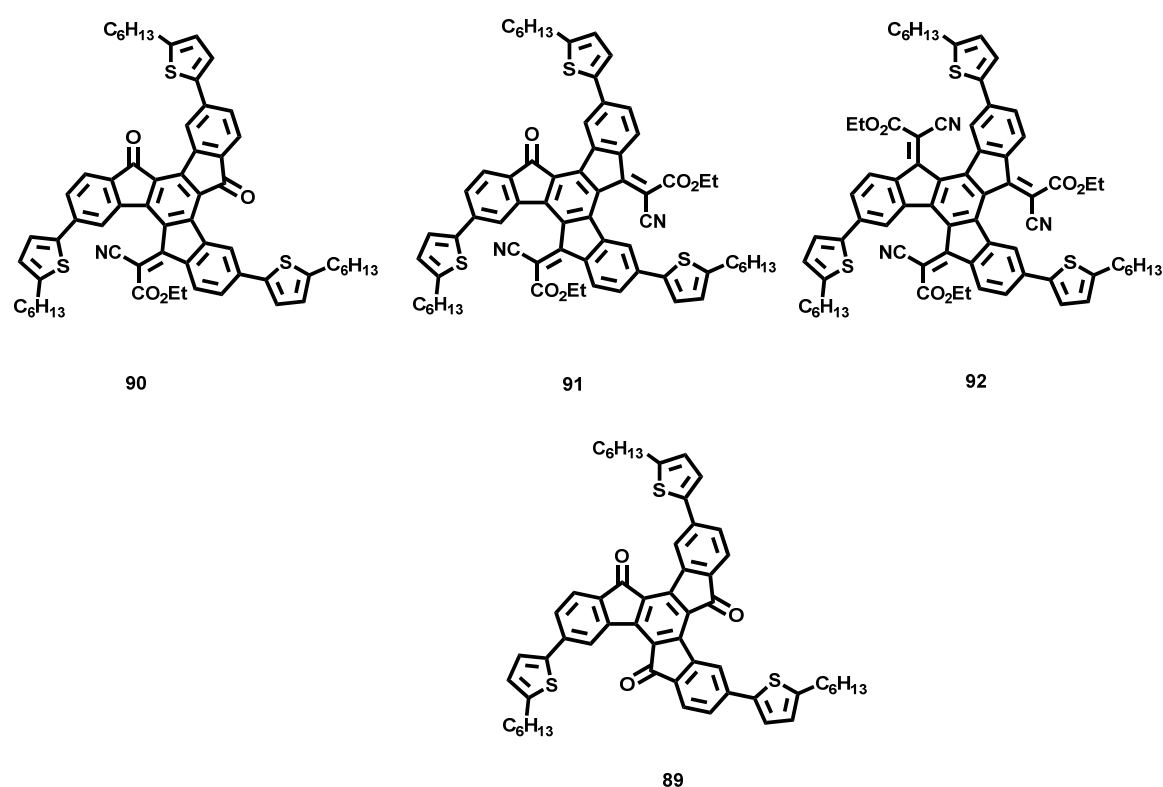


Figura 45: Estructuras de los derivados **89**, **90**, **91** y **92**.

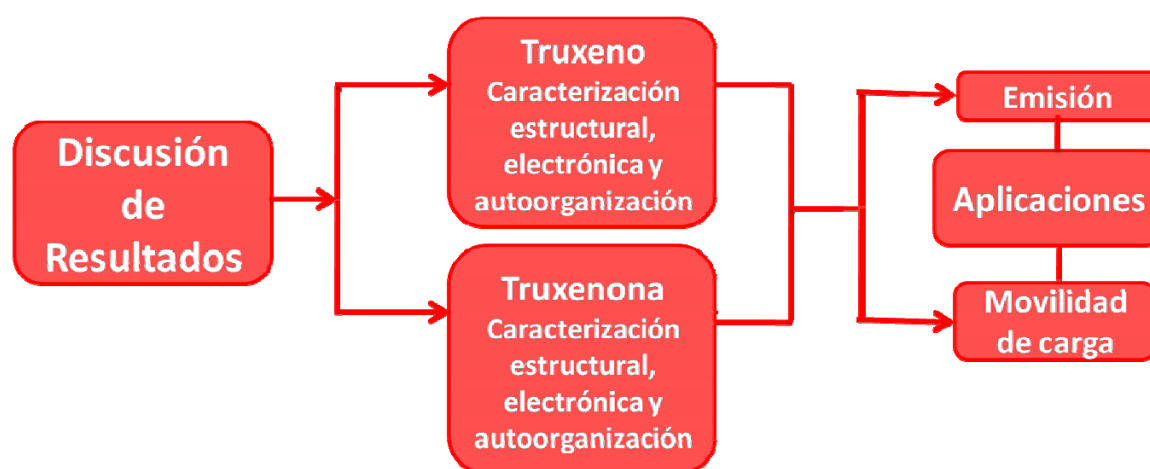
Objetivos

Los objetivos generales de esta tesis se centran en el estudio de las propiedades electrónicas y de autoorganización en disolución de plataformas discóticas sustituidas en la periferia y/o en la plataforma con sustituyentes de diferente naturaleza. De acuerdo con ello se desarrollan los siguientes objetivos secundarios:

- Síntesis y caracterización de derivados triplemente sustituidos en la periferia con cadenas alquílicas largas, uniéndolas a través de conectores de diferente naturaleza. Esto permite realizar un estudio sistemático de la influencia tanto de la naturaleza del conector como de su posición dentro de la plataforma, en las propiedades del material.
- Derivatización del núcleo aromático por adición de cadenas alquílicas o grupos electroaceptores con el propósito de conocer el efecto que estos grupos tienen sobre las propiedades físico-químicas de las moléculas.

En función de la plataforma estudiada y teniendo en cuenta las propiedades intrínsecas de cada una de ellas, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Truxeno: Debido a sus buenas propiedades emisoras de esta molécula se plantea la modulación de sus propiedades electrónicas y de agregación a través del uso de conectores de diferente naturaleza con el fin de satisfacer la demanda actual de emisores azules y blancos.
- Truxenona: Aprovechando las propiedades intrínsecas como semiconductor tipo n de esta plataforma y atendiendo a la necesidad actual de desarrollos de nuevos semiconductores de este tipo, se realizan medidas de movilidad de electrones sobre sus derivados para evaluar su aplicación directa en dispositivos optoelectrónicos.



Esquema 1: Esquema general de los objetivos de la tesis

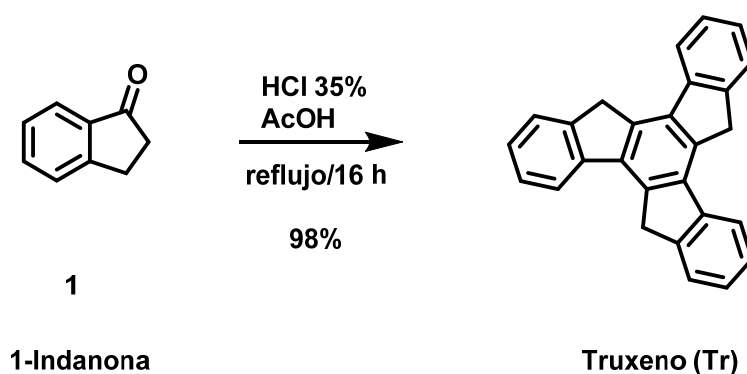
Discusión de Resultados

1. Truxeno

1.1 Síntesis de derivados trisustituídos de truxeno

Se ha llevado a cabo la síntesis de nuevos derivados de truxeno triplemente sustituidos con cadenas alquílicas largas en su periferia con el fin de modificar tanto sus propiedades electrónicas como su capacidad de autoorganizarse. En este caso se han utilizado cadenas hidrocarbonadas largas de entre 8 y 10 átomos de carbono, unidas a la plataforma a través de conectores de diferente naturaleza. Además, se han obtenido derivados isómeros sustituidos en las posiciones 2,7,12 y 3,8,13 respectivamente para cada uno de los conectores utilizados, determinándose la influencia de la posición relativa de dichos conectores en el núcleo de **Tr**.

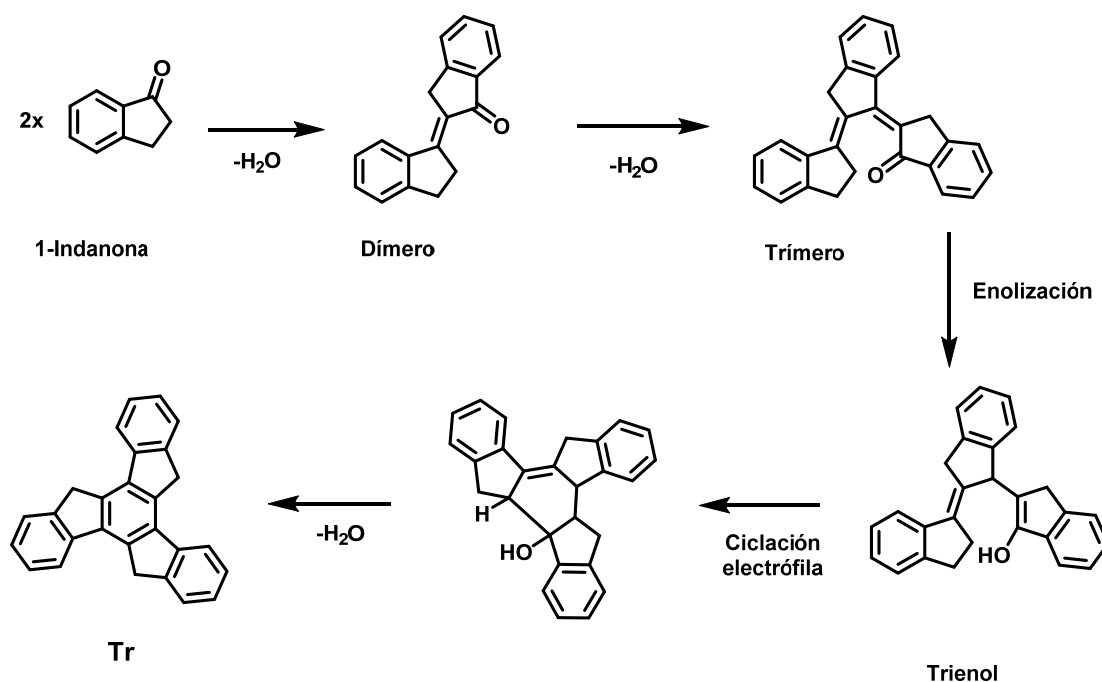
La síntesis de truxeno se realiza mediante trimerización catalizada por ácido de la 1-indanona (**1**). Se han descrito diferentes métodos de síntesis utilizando tanto ácidos de Lewis como es el tricloruro de Aluminio (AlCl_3)⁷⁴ como mezclas de ácidos de Brönsted como el HCl 35% o AcOH.⁶



Esquema 2: Esquema sintético de **Tr** a partir de 1-indanona.

Los mejores rendimientos para la síntesis del Truxeno se consiguen utilizando una mezcla de HCl 35% y AcOH precipitando en el medio el Truxeno con un rendimiento del 98% (Esquema 2).⁷⁵

El medio ácido cataliza una condensación aldólica en cascada en la que se ven involucradas tres moléculas de 1-indanona, que por pérdida de tres moléculas de agua, dan como resultado la aromatización del producto final. El mecanismo más probable para la reacción es el siguiente:

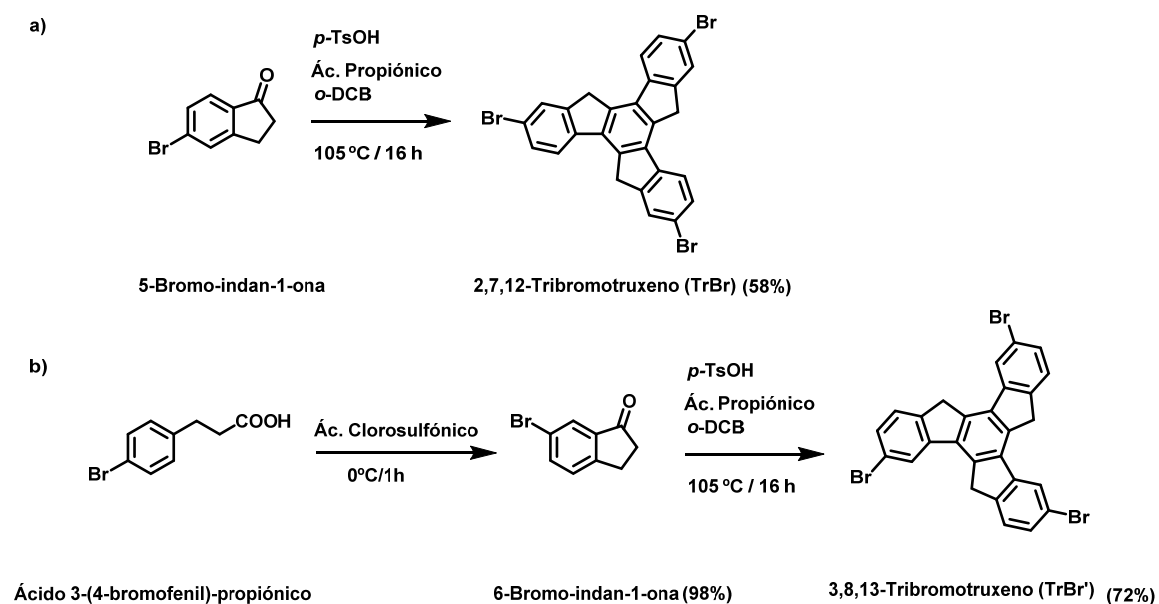


Esquema 3: Esquema sintético desarrollado más probable de formación del truxeno.

En el Esquema 3 sintético se muestran los posibles intermediarios formados durante la reacción de formación del truxeno a partir de 1-indanona. El trímero formado inicialmente por la condensación de tres moléculas de 1-indanona sufre una enolización en el grupo carbonilo libre, que da lugar a la formación del compuesto triciclado mediante un ataque electrofílico del carbono unido al grupo OH (trienol). Finalmente, mediante la pérdida de una tercera molécula de agua se obtiene el truxeno,²² que debido a su alta insolubilidad precipita en el medio de reacción. Tras lavarse con agua y con una serie de disolventes en orden decreciente de punto de ebullición, se obtiene **Tr** como un sólido blanco.

Con el objetivo de modular las propiedades de la plataforma de truxeno se lleva a cabo la funcionalización periférica de la misma utilizando como precursores los derivados **TrBr** y **TrBr'**. La obtención de estos derivados triplemente bromados en posiciones estratégicas proporciona la posibilidad de posterior funcionalización mediante acoplamientos cruzados catalizados por metales de transición. En concreto mediante acoplamientos de Suzuki o Sonogashira con ácidos borónicos y alquíniles derivados respectivamente, se ha realizado la síntesis de 6 nuevos derivados funcionalizados con 3 cadenas alquílicas largas con el fin de estudiar la influencia de los conectores utilizados, así como la influencia de la posición de las cadenas en las propiedades electrónicas o de agregación de las moléculas basadas en esta plataforma.

La síntesis de los derivadostribromados **TrBr**²² y **TrBr'**⁷⁶ se ha realizado mediante trimerización de la correspondiente 1-indanona bromada en las posiciones 5 ó 6 respectivamente, mediante unas condiciones ligeramente diferentes a las utilizadas en la síntesis del truxeno. En este caso en lugar de utilizar una mezcla de HCl y AcOH para inducir la trimerización, se utiliza una mezcla de ácido *p*-TsOH y ácido propiónico, usando el 1,2-diclorobenceno (*o*-DCB) como disolvente, ya que se ha demostrado que, en estas condiciones el rendimiento aumenta significativamente.²² A diferencia del truxeno, que puede ser parcialmente solubilizado en disolventes como cloroformo o diclorometano, los derivados **TrBr** y **TrBr'** son altamente insolubles y sólo pueden solubilizarse parcialmente en disolventes de alto punto de ebullición y en caliente. Para la obtención de **TrBr** hacemos reaccionar la 5-bromo-indan-1-ona (compuesto comercial) con ácido *p*-toluensulfónico y ácido propiónico como catalizadores durante 16 horas a 105 °C en *o*-DCB, obteniéndose el derivado **TrBr** como un sólido marrón con un rendimiento del 58% (Esquema 4a).



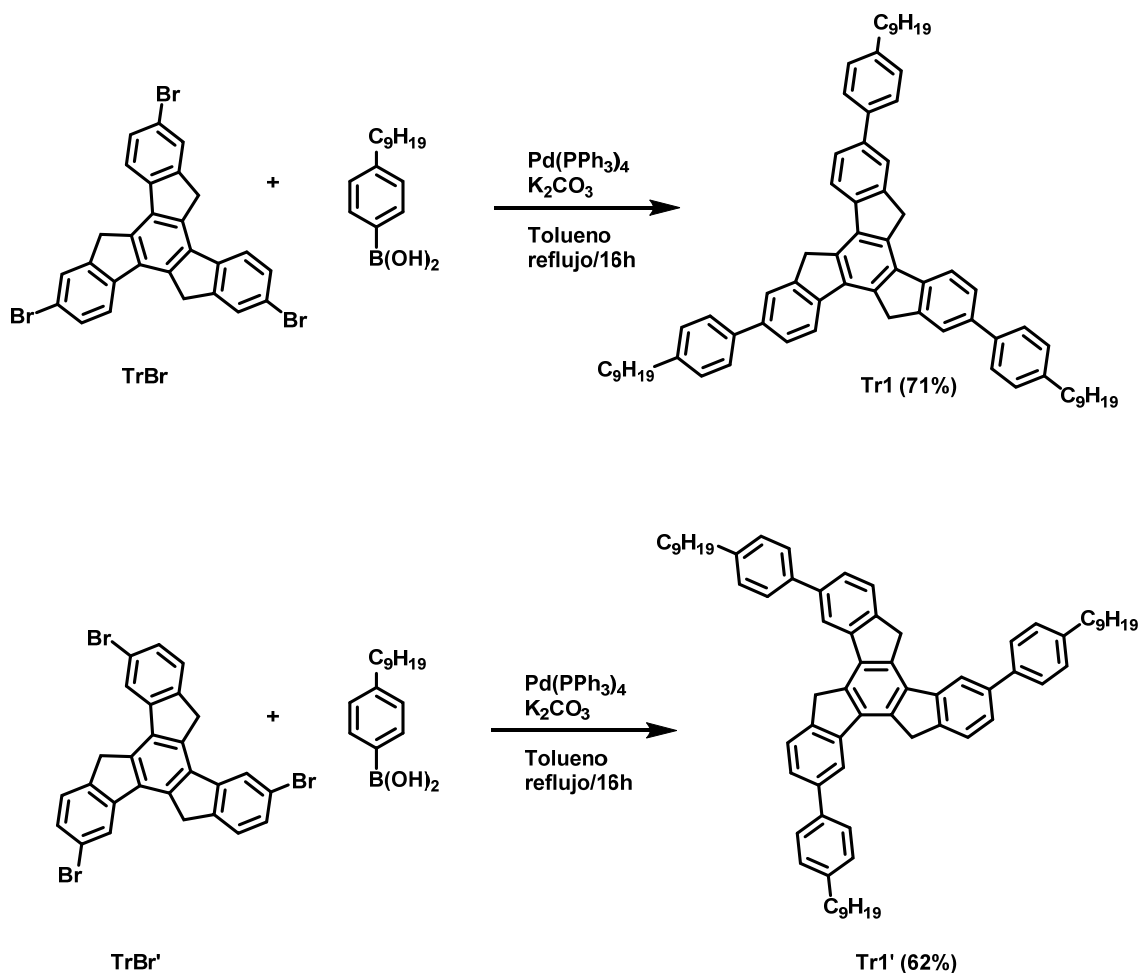
Esquema 4: Esquema sintético de los derivados a) **TrBr** y b) **TrBr'**.

Sin embargo, para la obtención del derivado **TrBr'** (Esquema 4b) necesitamos sintetizar previamente la 6-bromo-indan-1-ona. Partiendo del ácido 3-(4-bromofenil) propiónico, en presencia de ácido clorosulfónico (condiciones ácidas muy fuertes) durante una hora a 0 °C, y mediante una ciclación intramolecular se obtiene sólido marrón con un rendimiento del 98%. **TrBr'** se sintetiza utilizando dicho precursor en las condiciones descritas anteriormente para **TrBr**, obteniéndose un sólido pálido con un rendimiento del 72%. Cabe destacar que el derivado **TrBr'** no ha sido descrito hasta

ahora en la bibliografía. Debido a su elevada insolubilidad los derivados tribromados de truxeno precipitan en el medio de reacción, separándose del crudo mediante filtrado.

Partiendo de **TrBr** o **TrBr'**, y mediante reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki⁷⁷ con los ácidos borónicos correspondientes en cada caso se obtienen los derivados **Tr1** y **Tr3** y sus isómeros **Tr1'** y **Tr3'**. Estos derivados se sintetizan utilizando $\text{Pd(PPh}_3)_4$ y K_2CO_3 (2 M) y el ácido borónico adecuado en cada caso a reflujo de tolueno durante 16 horas.

El ácido 4-fenilnonil-borónico se utiliza para la obtención de los derivados **Tr1** y **Tr1'** en las condiciones anteriormente descritas, y tras su purificación cromatográfica, se obtienen como sólidos blancos con altos rendimientos del 71% y 62% respectivamente (Esquema 5).

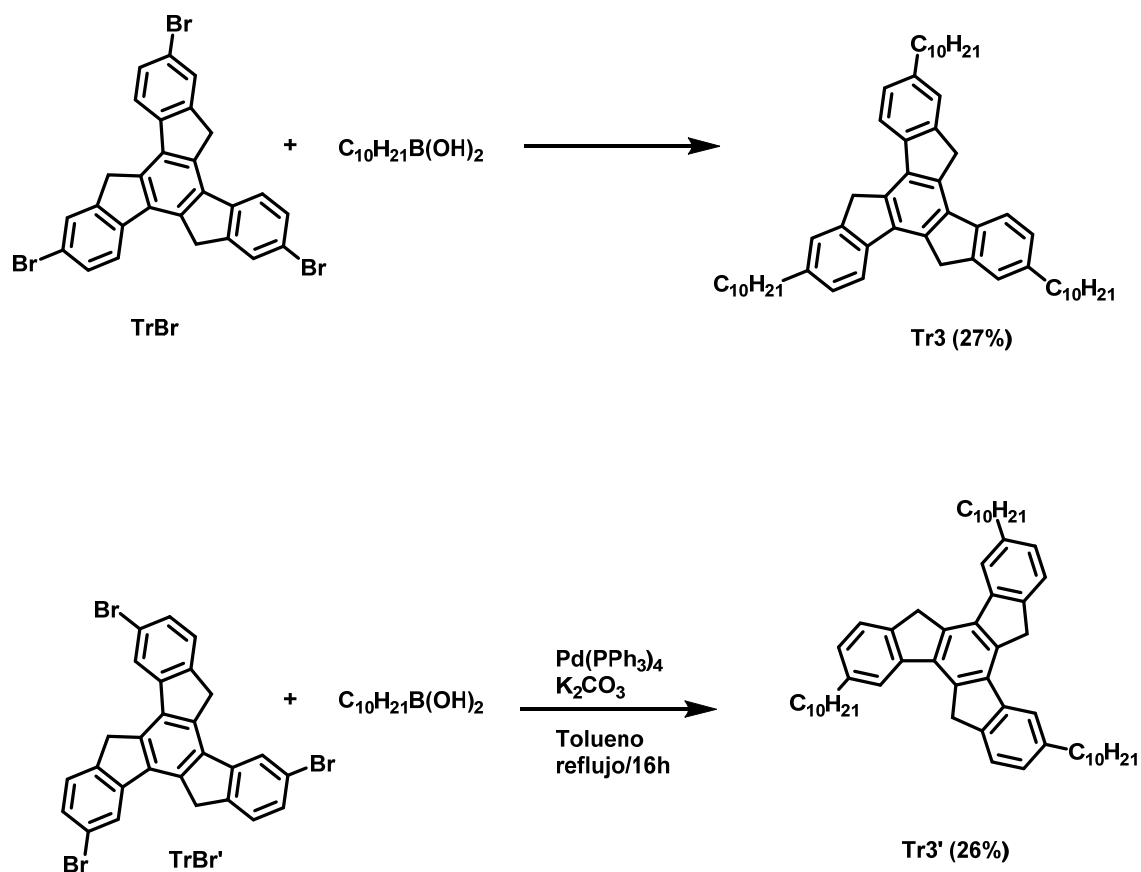


Esquema 5: Esquemas sintéticos para la obtención de los derivados **Tr1** y **Tr1'** a través de un acoplamiento de Suzuki.

Los derivados **Tr3** y **Tr3'** se obtuvieron en condiciones análogas a **Tr1** y **Tr1'** usando como precursores **TrBr** o **TrBr'** y el ácido 1-decilborónico. A pesar de que los

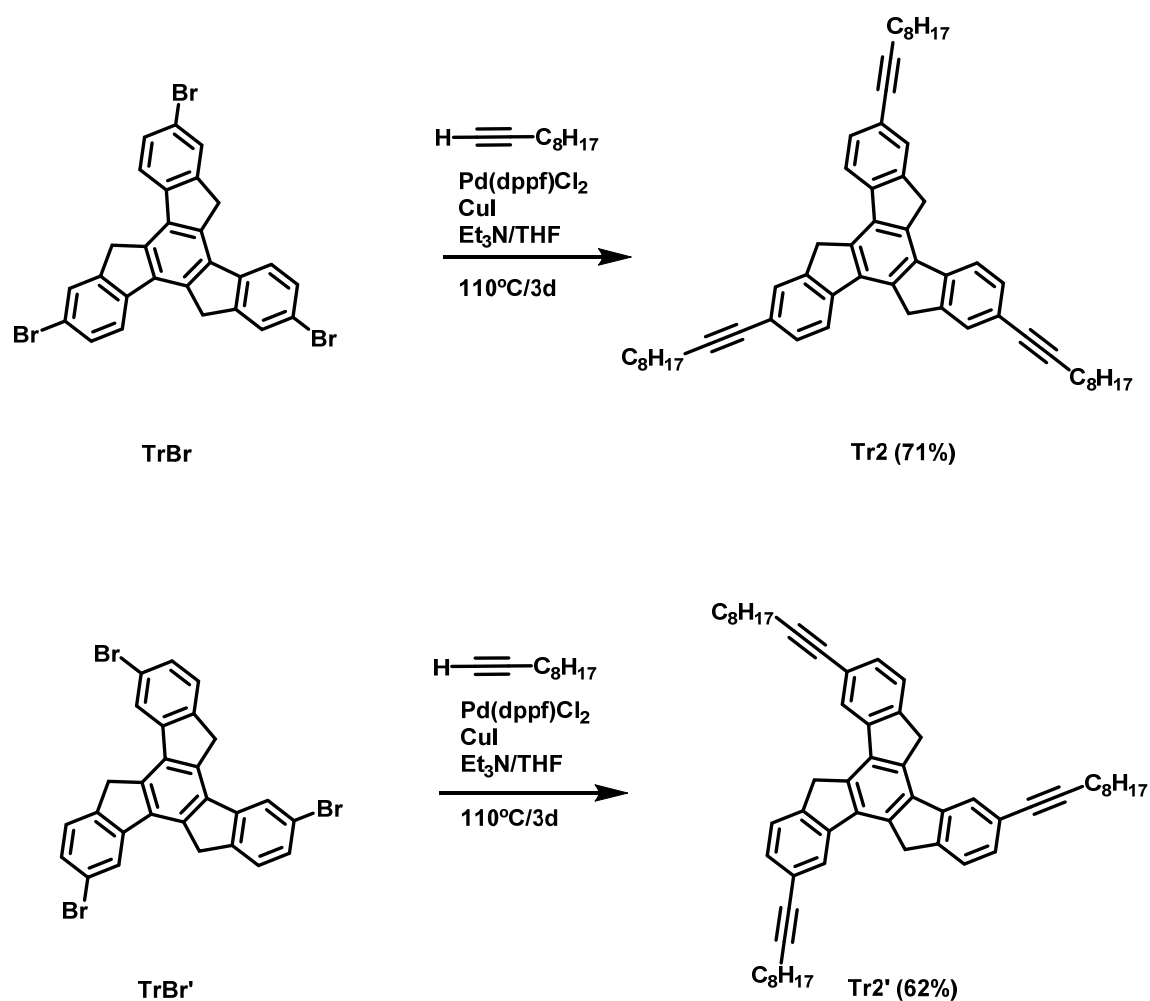
acoplamientos de Suzuki están favorecidos para derivados de boro de carácter aromáticos, obtenemos estos dos nuevos derivados con un rendimiento moderado del 27% y 26% respectivamente (Esquema 6).

Se ha comprobado mediante estudios computacionales⁷⁸ que el proceso de eliminación reductora del mecanismo de reacción de los acoplamientos de tipo Suzuki, está favorecido para los radicales insaturados frente a los saturados (alcanos). Ya que las barreras energéticas de este proceso son muy bajas en el caso de los derivados con alto carácter electrófilo, ya que este proceso de eliminación está influido por el impedimento estérico que presenten los sustituyentes, así como su carácter electrónico. El efecto del impedimento estérico se racionaliza desde el punto de vista de que un derivado voluminoso ejerce una mayor repulsión sobre el resto de ligandos que se encuentran en la esfera de coordinación del metal, sin embargo, los efectos electrónicos son algo más complicados, y están relacionados con la basicidad del ligando, ya que se ha demostrado que el ratio de eliminación es inversamente proporcional a la basicidad del ligando, probablemente por una cuestión de estabilización del elevado grado de oxidación del metal.⁷⁹ Es decir a mayor basicidad (carácter dador) del ligando menor grado de eliminación reductora, por este motivo este proceso no está favorecido para los derivados borónicos alquílicos.



Esquema 6: Esquema sintético para la obtención de los derivados **Tr3** y **Tr3'**.

Los derivados **Tr2** y **Tr2'** se sintetizan por acoplamiento cruzado de Sonogashira⁸⁰ del derivado **TrBr** o **TrBr1'** con 1-decino en presencia de Pd(II) como catalizador y Et_3N como base. Tras la purificación cromatográfica los dos derivados **Tr2** y **Tr2'** se obtienen como sólidos blancos con altos rendimientos del 72% y 61% respectivamente (Esquema 7).



Esquema 7: Esquemas sintéticos para la obtención de los derivados **Tr2** y **Tr2'**.

Todos los derivados anteriormente descritos necesitan ser purificados mediante cromatografía en columna, obteniéndose finalmente como sólidos blancos. Se ha observado de manera general que los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12 son algo menos solubles que los derivados 3,8,13, aunque estas diferencias no han supuesto ningún problema a la hora de su caracterización mediante técnicas en disolución. Además se ha observado que los espectros de ^1H -RMN son fuertemente dependientes de la concentración de la muestra. Este hecho es sintomático de la existencia de agregados supramoleculares en disolución y refleja la anisotropía magnética que un anillo aromático ejerce sobre otro situado en su proximidad. La alta tendencia de estos derivados a formar agregados también se ve reflejada en los espectros de masas en los que es posible incluso encontrar la presencia del dímero supramolecular en algunos casos (Figura 46).

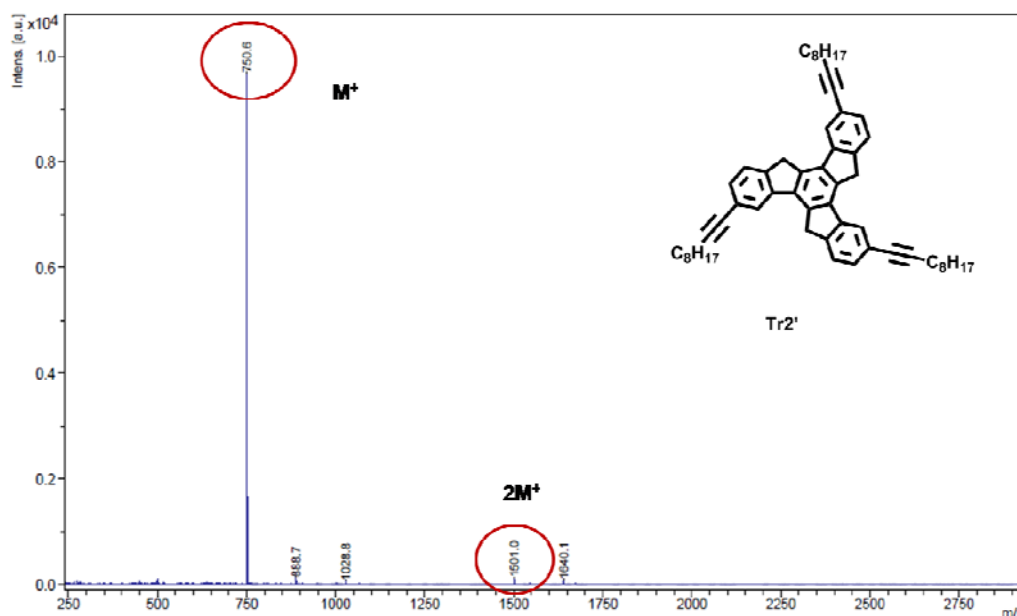
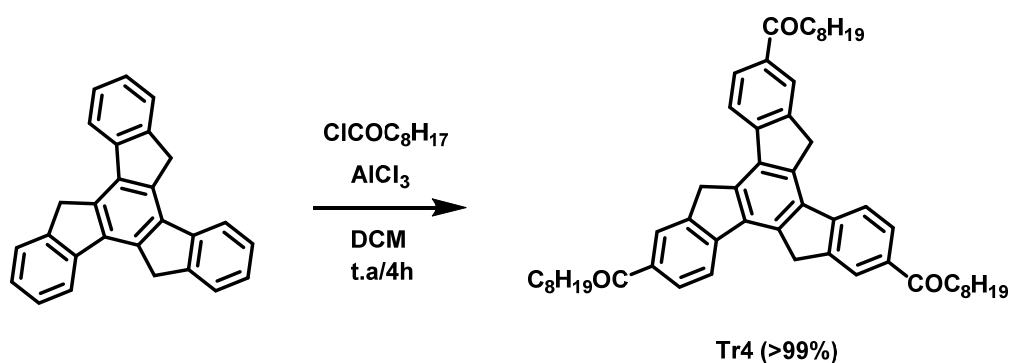


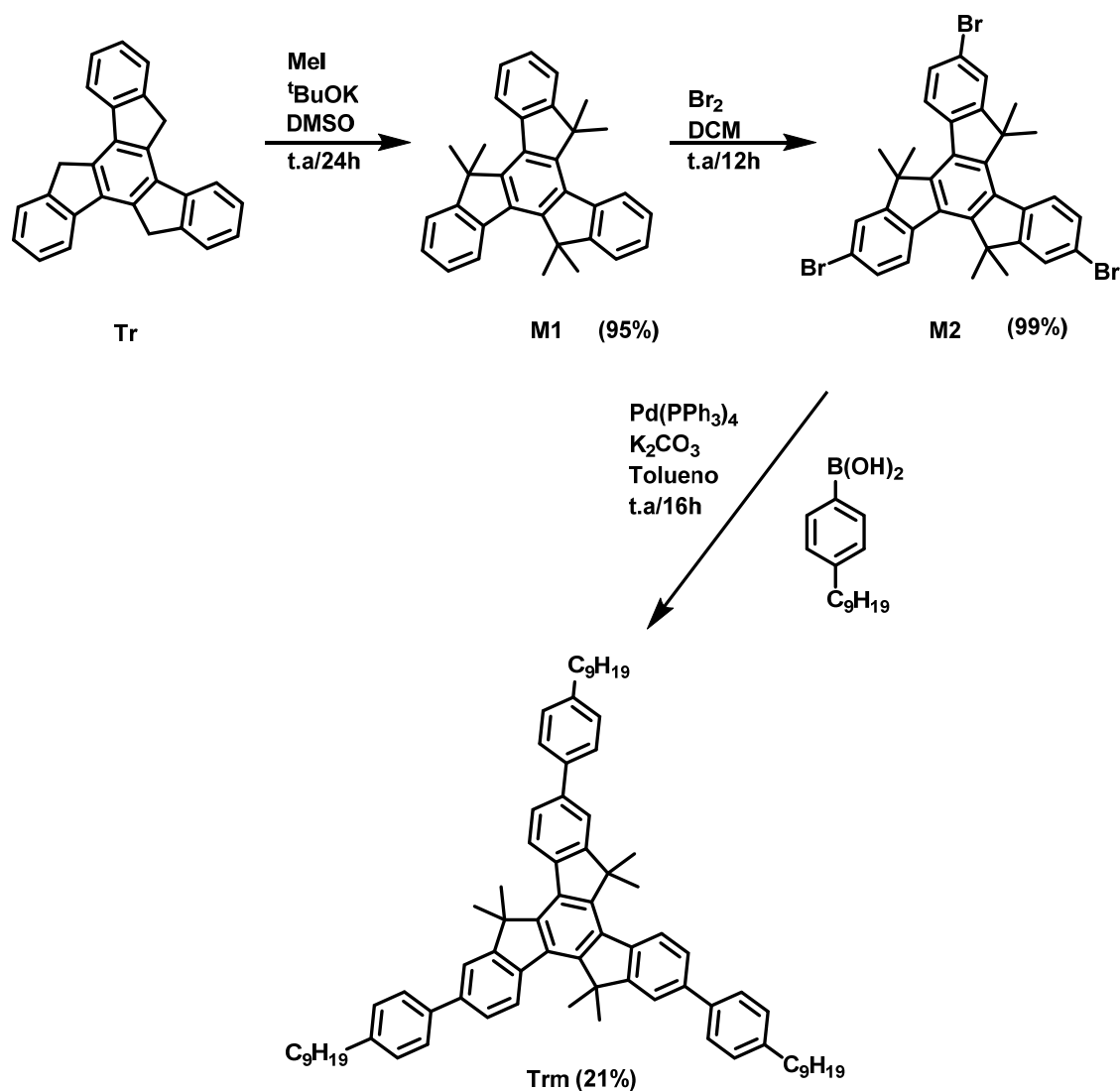
Figura 46: Espectro de masas MALDI-TOF del derivado **Tr2'** en el que se pueden apreciar el ión molecular correspondiente a la relación masa / carga (m/z) de **Tr2'** y a la especie dimérica formada por dos moléculas de **Tr2'**.

Con el fin estudiar la influencia que ejerce la presencia de conectores con un fuerte carácter electroceptor tanto en las propiedades electrónicas como de autoorganización del truxeno, se sintetizó el derivado **Tr4** por triple sustitución electrófila aromática mediante una reacción de acilación de Friedel-Craft del truxeno con cloruro del ácido nonanoico, utilizando $AlCl_3$ como catalizador ácido. La reacción se desarrolla en dos etapas de activación del truxeno, obteniéndose el derivado **Tr4** con un rendimiento cuantitativo ($>99\%$), lo que da idea de la elevada regioselectividad de esta reacción (Esquema 8). No es posible realizar la triple sustitución de la periferia en una etapa de activación. Debido a la elevada reactividad de ácido de Lewis utilizado, en la primera etapa de activación la reacción genera una mezcla del derivado, mono, di y trisustituido no evolucionando la reacción, por lo que es necesario llevar a cabo una segunda adición de catalizador y por tanto una nueva activación de las posiciones del truxeno que no hayan sido sustituidas hasta ese momento. Es de destacar que la solubilidad de este derivado es muy inferior a la observada previamente para los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12, a pesar de la presencia de las cadenas alquílicas. Al igual que se había observado para los derivados anteriormente descritos, el 1H -RMN de **Tr4** es fuertemente dependiente de la concentración.



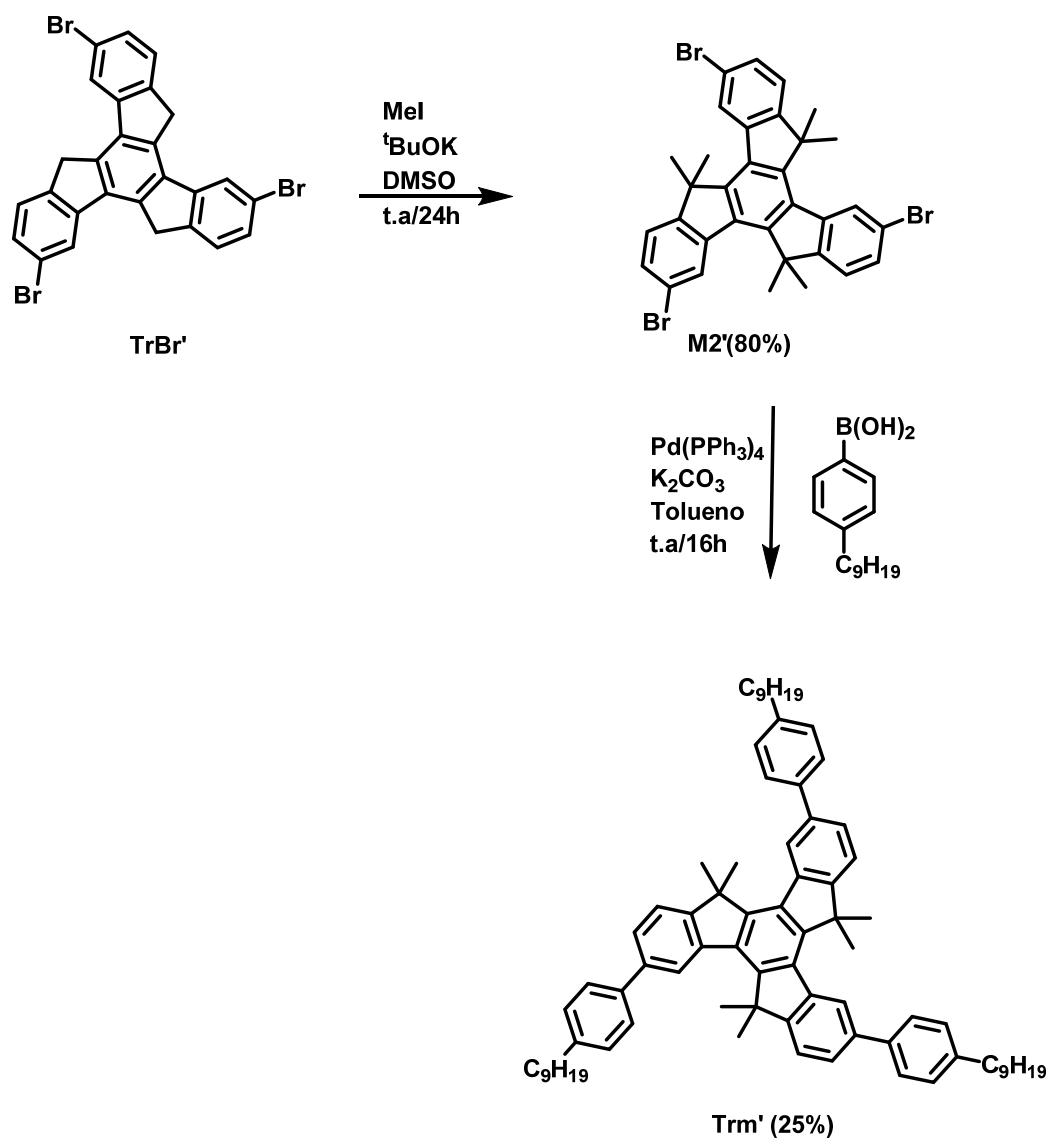
Esquema 8: Esquema sintético para la obtención de **Tr4**.

Finalmente estudiaremos la influencia que ejerce en las propiedades de esta plataforma la introducción de seis grupos metilo en las posiciones 5,10,15 del truxeno. El elevado impedimento estérico que introducen los grupos metilo, probablemente influirá de manera significativa en las propiedades de agregación de estos derivados al impedir la aproximación de las plataformas aromáticas. La funcionalización del núcleo en las posiciones metilénicas, se lleva a cabo en medio básico utilizando una base fuerte como es el *terc*-butóxido potásico que promueve la formación del trianión del truxeno atrapando el mismo con yoduro de metilo, como electrófilo.



Esquema 9: Esquema sintético derivado **Trm** en el que se incluyen los distintos intermedios sintéticos necesarios para su obtención.

Partiendo del truxeno se lleva a cabo una hexametilación en las posiciones 5,10,15 de la plataforma obteniéndose el derivado **M1** con un rendimiento del 95%. Seguidamente **M1** se hace reaccionar con bromo (Br_2) produciéndose una triple sustitución electrófila aromática en las posiciones 2,7,12 para dar lugar a **M2** con un rendimiento cuantitativo. Por último mediante acoplamiento cruzado de Suzuki con ácido 4-nonilfenilborónico, en condiciones análogas a las utilizadas para la síntesis de **Tr1**, se obtiene el derivado **Trm** como un sólido blanco con un rendimiento moderado del 21% (Esquema 9).



Esquema 10: Esquema sintético derivado **Trm'** en el que se incluyen los distintos intermedios sintéticos necesarios para su obtención.

La obtención del derivado tribromado en las posiciones 3,8,13, **Trm'**, requiere una estrategia sintética diferente debido a que la bromación de la plataforma ocurre selectivamente en las posiciones 2,7,12. Partiendo de **TrBr'** se realiza una hexametilación de la plataforma de truxeno en las posiciones 5,10,15 en las condiciones anteriormente descritas para la obtención de **M1**, obteniéndose **M2'** con un rendimiento del 80% (este derivado no ha sido descrito previamente en la bibliografía). Finalmente se accede a **Trm'** por reacción de **M2'** y ácido 4-nonilfenil borónico en condiciones de reacción de Suzuki equivalentes a las utilizadas para la obtención de **Trm**, obteniéndose el producto como un sólido blanco con un rendimiento del 25% (Esquema 10).

Ambos derivados necesitaron una purificación cromatográfica en columna para su obtención como productos puros. No se encontró dependencia de la concentración de los espectros de ^1H -RMN indicando que, a diferencia de los derivados anteriormente descritos no presentan agregación en disolución. Todos los compuestos sintetizados se han caracterizado estructuralmente por las técnicas habituales de caracterización (^1H -RMN, ^{13}C -RMN, y espectrometría de masas).

1.2 Caracterización de las propiedades ópticas y electrónicas

Como se ha mencionado en la introducción, los truxenos funcionalizados con cadenas alquílicas han sido ampliamente estudiados debido a sus interesantes propiedades mesomórficas. La mayoría de los estudios se han realizado sobre truxenos hexasustituídos en los que las cadenas alquílicas están unidas mediante grupos éster o éter. Recientemente se ha comprobado que la introducción de tres cadenas alcoxi sobre la plataforma de truxeno son suficientes para inducir mesomorfismo dando lugar a cristales líquidos discóticos que se comportan como semiconductores de tipo p.^{54,64} En este trabajo se plantea estudiar nuevos derivados del truxeno trisustituídos con cadenas periféricas unidas directamente al núcleo central o bien distanciadas del mismo mediante grupos rígidos como son los grupos fenilo o etinilo en las posiciones 2,7,12 (**Tr1-Tr3**) y 3,8,13 (**Tr1'-Tr3'**) (Figura 47). Así mismo se investigará el efecto de la posición de los sustituyentes en las propiedades electrónicas y de autoorganización de esta plataforma. La estrategia de distancia las cadenas alquílicas de los núcleos centrales mediante conectores rígidos ha demostrado ser una herramienta eficaz para obtener mesofases con un alto grado de orden basadas en triindol o triazatruxeno, compuesto heptacíclico con una geometría análoga a la del truxeno.^{36,81}

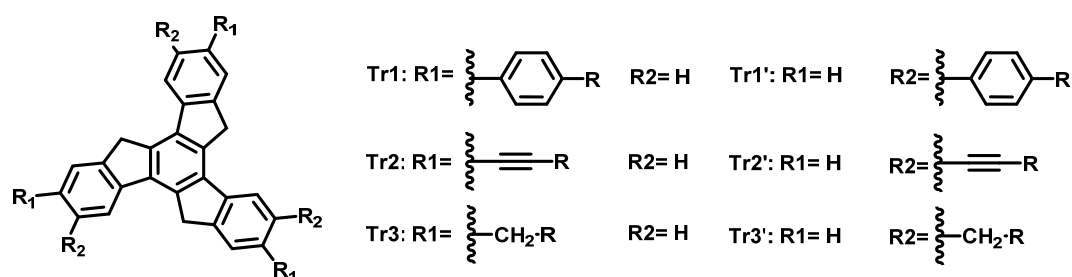


Figura 47: Estructura esquemática de los derivados de Truxeno **Tr1-3** y **Tr1'-3'**.

Con el fin de hacer un estudio inicial de las propiedades electrónicas de los nuevos derivados sintetizados y valorar su posible utilidad en la preparación de

dispositivos, se han determinado sus propiedades mediante espectroscopia de UV-Vis y fluorescencia y sus propiedades redox mediante voltametría cíclica.

Los espectros de absorción de las familias de derivados trisustituídos en las posiciones 2,7,12 (Figura 48a) y 3,8,13 (Figura 48b) se realizaron en disolución de DCM a una concentración de $1 \cdot 10^{-5}$ M.

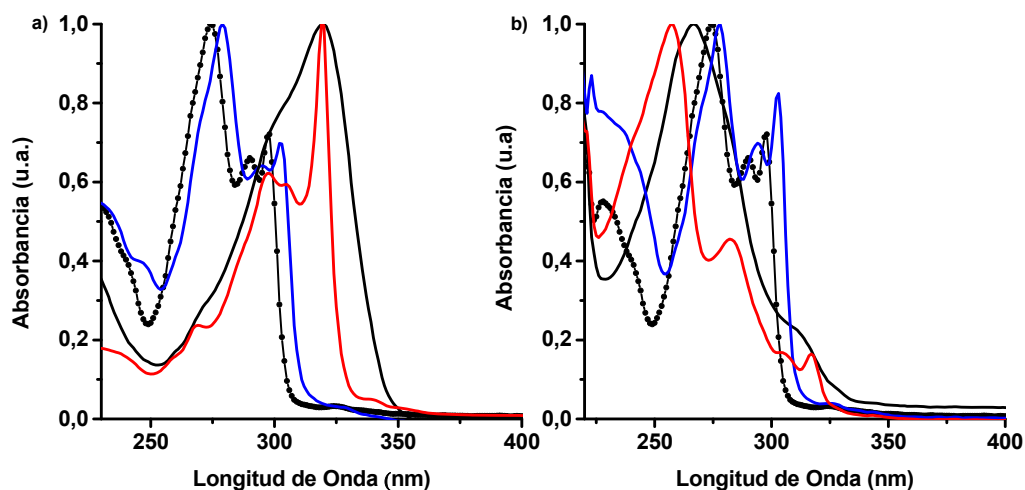


Figura 48: Espectro de Absorción UV-Vis de los derivados a) 2,7,12 y b) 3,8,13. La Absorción de la truxeno se ha añadido como referencia (línea discontinua), **Tr1y Tr1'** (negro), **Tr2y Tr2'** (rojo) y **Tr3y Tr3'** (azul).

En la Tabla 1 se recogen los máximos de absorción correspondiente a cada molécula, así como su coeficiente de extinción molar. Como puede observarse, la posición relativa de los sustituyentes sobre la plataforma de truxeno determina de manera crucial las propiedades de absorción de la molécula. Además se observa una influencia clara del conector en el desplazamiento del máximo de absorción respecto al truxeno.

Tabla 1:

Conector	Derivado	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon (\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1})$
Fenil	Tr1	319	112200
	Tr1'	265	110600
Decinil	Tr2	319	167200
	Tr2'	257	96980
Decil	Tr3	302	49800
	Tr3'	303	56600

La concentración utilizada para la caracterización de los derivados por UV-Vis en disolución es de $1 \cdot 10^{-5}\text{M}$ para todos los derivados en DCM.

De manera general la funcionalización en las posiciones 2,7,12 produce un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción de los derivados con respecto al truxeno ($\lambda_{\max}=274 \text{ nm}$), siendo este desplazamiento de 45 nm para los derivados **Tr1** y **Tr2** respectivamente y 28 nm para el derivado **Tr3**. Este mayor desplazamiento hacia el rojo es probablemente debido al aumento de conjugación efectiva que introducen los conectores fenil y decinil en la estructura final del material con respecto al decilo. La banda de absorción del derivado **Tr1** no presenta resolución vibracional en su banda de absorción probablemente debido a que el conector fenilo se encuentran girando fuera del plano de la molécula. Las bandas de absorción de los derivados **Tr2** y **Tr3** presentan una resolución vibracional típica de los derivados poliaromáticos planos.

Los resultados obtenidos para los derivados funcionalizados en las posiciones 3,8,13 muestran una tendencia diferente, tanto para **Tr1'** como para **Tr2'**. Los máximos de las bandas de absorción se encuentran desplazados hipsocrómicamente respecto del truxeno, siendo este desplazamiento más acusado en el caso del derivado **Tr1'**. Se están llevando a cabo estudios teóricos para estudiar los niveles electrónicos implicados en las transiciones que dan lugar a los espectros de absorción y poder racionalizar las observaciones experimentales. Sin embargo, la banda de absorción del derivado **Tr3'** se encuentra ligeramente desplazada hacia el rojo respecto del truxeno, coincidiendo con el desplazamiento del máximo de absorción del **Tr3**, indicando el escaso efecto que tiene la posición relativa de las cadenas alquílicas directamente unidas a la plataforma de truxeno tienen en las propiedades de absorción.

En la Figura 49 se puede apreciar mejor el pronunciado desplazamiento del máximo de absorción entre los isómeros **Tr1** y **Tr1'** y la diferente tendencia existente en dicho desplazamiento en función de la posición de sustitución en la plataforma de truxeno.

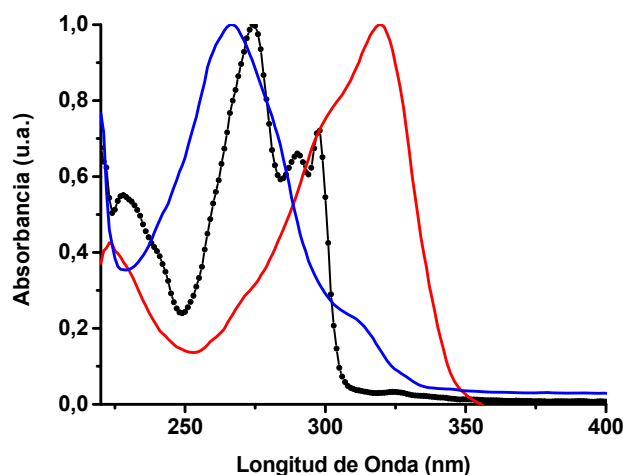


Figura 49: Comparación de los espectros de absorción UV-Visible de los derivados isómeros **Tr1** (rojo) y **Tr1'** (azul) utilizando como referencia el espectro de absorción UV-Visible de **Tr** (línea discontinua).

Con el fin de completar la caracterización de las propiedades ópticas de los nuevos derivados sintetizados se lleva a cabo la medida de sus propiedades de emisión. Los espectros de fluorescencia en disolución se llevaron a cabo utilizando DCM como disolvente y a una concentración de $1 \cdot 10^{-5}$ M excitando en el máximo de absorción de cada una de las moléculas (Figura 50).

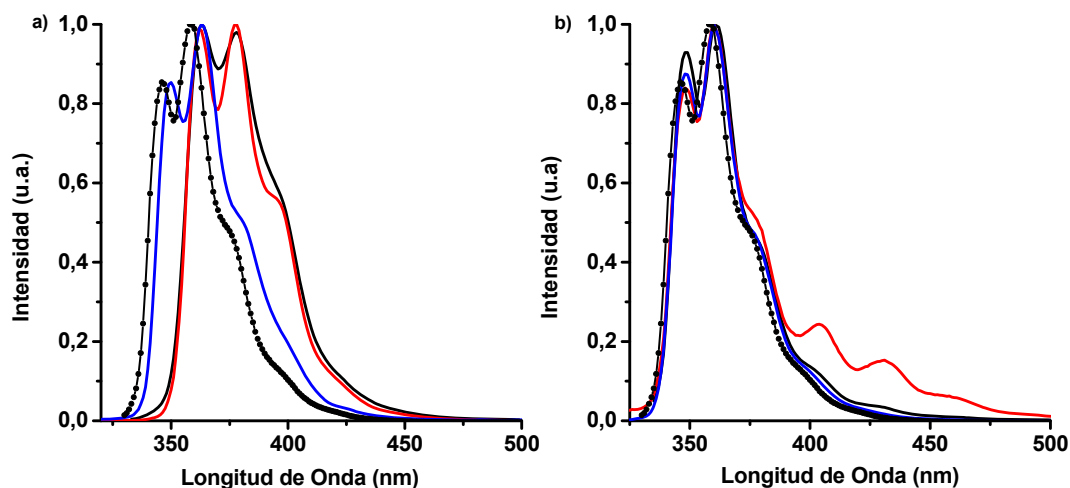


Figura 50: Espectros de fluorescencia de los derivados a) 2,7,12 y b) 3,8,13. La Absorción de la truxeno se ha añadido como referencia (línea discontinua), **Tr1** y **Tr1'** (negro), **Tr2** y **Tr2'** (rojo) y **Tr3** y **Tr3'** (azul).

Todos los derivados sintetizados presentan en disolución una emisión a longitudes de onda mayores de 350 nm. Además, las bandas de emisión de todos los compuestos presentan una buena resolución vibracional propia de los compuestos poliaromáticos planos.

En los derivados **Tr1-3** se ve una influencia clara de la introducción de un conector conjugado en la estructura de la molécula, ya que el máximo de emisión de los derivados **Tr1** ($\lambda_{\text{max}} = 378 \text{ nm}$) y **Tr2** ($\lambda_{\text{max}} = 377 \text{ nm}$) se desplaza hacia el rojo respecto de la emisión del truxeno ($\lambda_{\text{max}} = 362 \text{ nm}$) debido a la extensión de la conjugación del sistema. El derivado **Tr3** ($\lambda_{\text{max}} = 363 \text{ nm}$) no sufre desplazamiento de su máximo de emisión respecto del Truxeno, debido a que no introduce conjugación adicional en el sistema aromático de la molécula.

Los derivados sustituidos en las posiciones 3,8,13 tienen un comportamiento diferente al observado en sus isómeros de posición, ya que no se aprecia un desplazamiento significativo del máximo de emisión asociado al conector utilizado. Además, es posible observar en **Tr2'** la presencia de una segunda especie emisora, probablemente asociada a la formación de una especie agregada en estado excitado, que emite a una longitud de onda mayor de 400 nm y que difiere del máximo principal del espectro.

En la Tabla 2 se recogen los valores del máximo de emisión para los derivados mostrados, así como su rendimiento cuántico de fluorescencia (ϕ) calculado usando disoluciones de una concentración de $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ de todos los derivados y utilizando como patrón una disolución de sulfato de quinina en ácido sulfúrico 1N.

Tabla 2:

Conector	Derivado	$\lambda_{\text{max,abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{max,em}}(\text{nm})$	ϕ	Desp.Stokes(nm)
Fenil	Tr1	319	378	0.33	59
	Tr1'	265	360	0.04	95
Decinil	Tr2	319	377	0.31	58
	Tr2'	257	360	0.21	103
Decil	Tr3	302	363	0.25	61
	Tr3'	303	360	0.25	57

El desplazamiento de Stokes nos da información de la diferencia energética existente entre el estado fundamental y el primer estado excitado de la molécula, nivel desde el que se produce la emisión de fluorescencia. Debido al desplazamiento hacia el azul sufrido por los máximos de absorción de los compuestos **Tr1'** y **Tr2'**, los

desplazamientos de Stokes observados para estos dos derivados es prácticamente el doble que para sus isómeros de posición. El valor del rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ) para el derivado **Tr3'** es igual que el encontrado para el derivado **Tr3**, confirmando una vez más que la posición de sustitución no afecta a las propiedades del material cuando utilizamos como conector una cadena alquílica directamente unida al núcleo. Sin embargo los valores encontrados para **Tr1'** y **Tr2'** son menores que los encontrados para sus homólogos **Tr1** y **Tr2**. En especial, llama la atención el valor tan bajo calculado para el derivado **Tr1'**.

Las propiedades redox de los nuevos derivados sintetizados se investigaron mediante voltametría cíclica. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, usando diclorometano como disolvente, en una celda de tres electrodos empleando como referencia un electrodo saturado de Ag / AgCl, un electrodo de platino como electrodo de trabajo y un electrodo de platino como contraelectrodo.

Esta técnica permite hacer una estimación inicial acerca de la capacidad de las moléculas de aceptar o ceder un electrón, así como de la reversibilidad del proceso. Los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12 (Figura 51), muestran un proceso de oxidación irreversible para cada uno de los compuestos. Las voltametrías obtenidas para los derivados funcionalizados en las posiciones 3,8,13, son equivalentes a estas, encontrándose el borde de oxidación a potenciales más positivos.

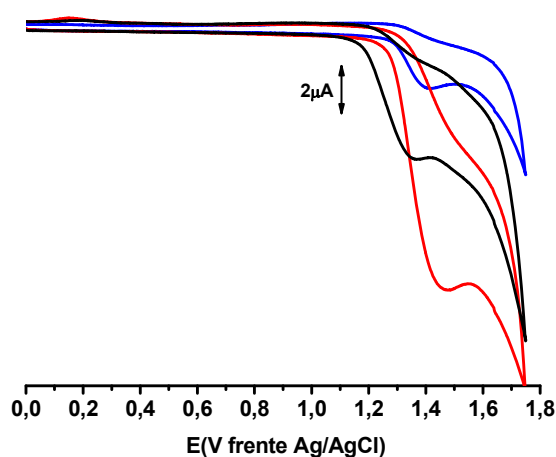


Figura 51: Voltametrías cíclicas de los derivados sintetizados los derivados **Tr1** (negro) **Tr2** (rojo) **Tr3** (azul).

Un importante factor a la hora de valorar la incorporación de nuevas moléculas en un dispositivo, es el valor de la energía de sus orbitales frontera (HOMO y LUMO).

Si consideramos que el primer potencial de oxidación corresponde con la energía necesaria para arrancar un electrón del nivel energético ocupado de mayor energía, podemos utilizar esta analogía para hacer el cálculo de la energía de orbital HOMO (orbital ocupado de mayor energía) a partir del primer potencial de oxidación de la molécula con respecto al sistema Fc/Fc^+ del ferroceno, utilizando la Ecuación 1 y considerando un valor de -4.8 eV para el HOMO del ferroceno respecto al vacío. Este valor se obtiene para un valor calculado de -4.6 eV como potencial del electrodo, utilizando el electrodo normal de hidrógeno (NHE) en el nivel de vacío y el valor 0.2 V para el ferroceno frente al NHE.⁸²

$$HOMO = -(E_{onset,ox} + 4.4) (eV) \quad \text{Ecuación 1}$$

El orbital LUMO se define como la afinidad electrónica de la molécula en el vacío, y la diferencia entre ambos orbitales se puede estimar a partir de los espectros de UV-Visible haciendo una conversión del valor del borde de absorción óptico en unidades de energía (eV). En la Ecuación 2 se muestra la relación que se utiliza para la conversión de la longitud de onda del borde óptico en unidades de energía cuyo valor corresponde con la diferencia energética HOMO-LUMO.

$$E_{gap} = \frac{1240 \text{ nm eV}}{\lambda \text{ (nm)}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Los valores obtenidos para el orbital HOMO y LUMO de los derivados sintetizados se recogen en la Tabla 3:

Tabla 3:

Conector	Derivado	$E_{ox}(V)$	$E_{HOMO}(eV)$	$E_{Gap}(eV)$	$E_{LUMO}(eV)$
Fenil	Tr1	1.15	-5.55	3.38	-2.17
	Tr1'	1.40	-5.80	3.75	-2.05
Decinil	Tr2	1.25	-5.65	3.41	-2.24
	Tr2'	1.49	-5.89	3.65	-2.24
Decil	Tr3	1.29	-5.69	3.57	-2.12
	Tr3'	1.35	-5.75	3.89	-1.86

De los resultados recogidos en la Tabla 3 se puede concluir de manera general que tanto los potenciales de oxidación como la diferencia energética HOMO-LUMO de los derivados sustituidos en la posición 3,8,13 son algo más altos que para los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12. Los valores de energía del orbital HOMO son ligeramente más negativos que los de sus análogos 2,7,12 sustituidos.

1.3 Agregación de las moléculas en disolución. Estudios de ^1H -RMN.

Las propiedades de los materiales moleculares no dependen sólo de las propiedades intrínsecas de las moléculas sino también de las propiedades propias de la macroestructura formada por las interacciones de carácter débil presentes en el material. Uno de los principales retos en el ámbito de la ciencia de materiales es conseguir materiales en los que las moléculas estén organizadas en estructuras bien definidas (cristales, cristales líquidos, geles...) mediante un adecuado control de las fuerzas intermoleculares que las unen. Este objetivo requiere un profundo estudio de las mismas que no siempre es fácil de conseguir debido a su carácter débil y cooperativo. La agregación de las moléculas en disolución nos proporciona una gran oportunidad para estudiar estas interacciones. En particular, la influencia de la naturaleza electrónica de los sustituyentes de una molécula en su tendencia a asociarse en disolución puede ayudar a elucidar la naturaleza de las fuerzas que dirigen su autoorganización. Así, las interacciones de tipo π - π se encuentran generalmente favorecidas para derivados que presenten en su estructura grupos electroatrayentes⁸³. Esto se ha racionalizado considerando que la presencia de estos grupos funcionales provoca una disminución de la densidad electrónica del sistema, disminuyendo la repulsión existente entre dos nubes electrónicas π adyacentes⁸⁴. Por el contrario, las interacciones de tipo catión- π ⁸⁵ o CH- π ⁸⁶ siguen la tendencia contraria y se ven favorecidas por la presencia de grupos electrodonadores unidos al núcleo aromático.

El desplazamiento a campo alto de las señales aromáticas de las moléculas al incrementar la concentración de la muestra en ^1H -RMN está ampliamente documentado como sintomático de la existencia de interacciones aromáticas. Cuando dos o más unidades aromáticas se encuentran próximas en el espacio, el núcleo de una molécula se encuentra afectado por la anisotropía magnética de la corriente del anillo de la otra molécula, afectando a su desplazamiento químico.

Se ha estudiado la autoorganización de los diferentes derivados sintetizados mediante ^1H -RMN a concentración variable. Además se ha hecho un estudio de la influencia de la polaridad del medio en dicha autoorganización.

Un primer estudio cualitativo nos permite observar que en general en todos los derivados trialquilados, los protones aromáticos que pertenecen a la plataforma de Truxeno (H_a , H_b y H_c) sufren un desplazamiento a campo alto a medida que se incrementa la concentración (2-57 mM), a la vez que se ve un ensanchamiento y pérdida de resolución en esas señales, si bien no todos los protones se desplazan en la

misma medida como puede verse en la Figura 52, en la que se muestran los espectros de ^1H -RMN a diferentes concentraciones del derivado **Tr1** en CDCl_3 . La señal aromática que sufre un mayor desplazamiento, corresponde con el protón denominado H_a , situado en posición *meta* al grupo metileno. Es interesante resaltar que el singlete aromático, correspondiente al protón H_c situado en la posición *orto* al metileno, se ve muy afectado por la concentración, ya que varía su concentración más que ninguna otra señal, llegando a saltar por encima de las señal correspondiente al protón H_b situado en para al grupo metileno. El desplazamiento de las señales aromáticas correspondientes al conector fenilo sufren un ligero desplazamiento a campo alto con el aumento de la concentración, lo que indica que se ven afectadas por la cercanía de otra molécula, mientras que las señales alifáticas de las cadenas no sufren desplazamiento alguno. Además se observa un desplazamiento significativo en la señal metilénica de la plataforma.

El comportamiento del resto de derivados sustituidos en 2,7,12 es análogo al expuesto anteriormente.

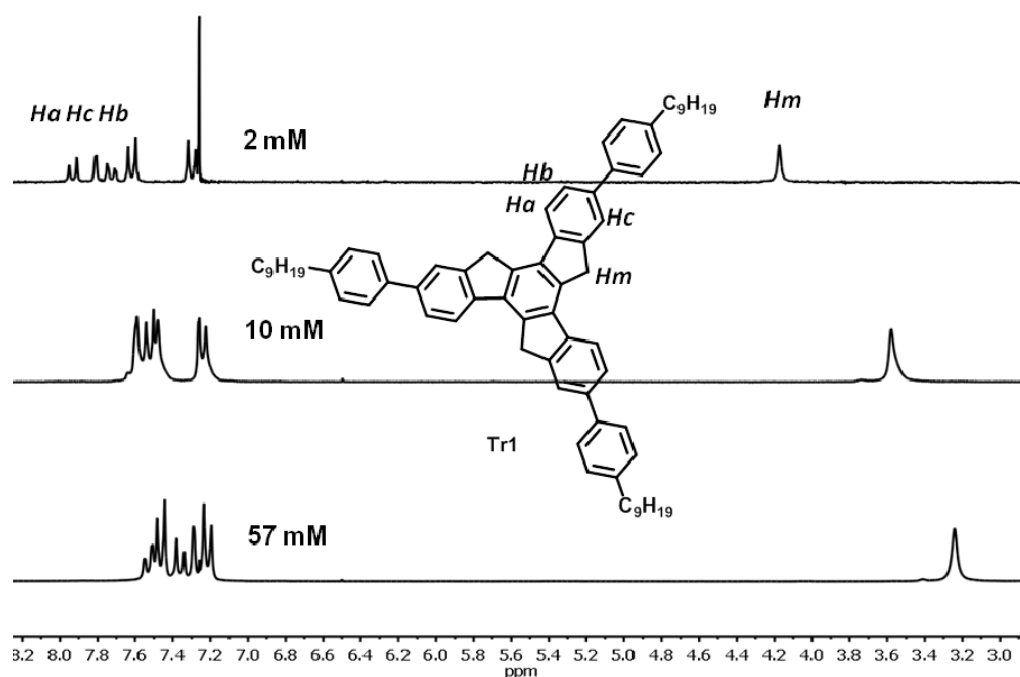


Figura 52: Espectros de ^1H -RMN (200MHz, 298K) a diferentes concentraciones del derivado **Tr1** en CDCl_3 .

Debido a la distinta influencia que ejerce la agregación en las distintas señales se ha realizado un experimento de ^1H -RMN bidimensional de tipo NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) de los compuestos a dos concentraciones extremas con el fin de asignar inequívocamente las señales en las distintas concentraciones. En

la Figura 53 se muestra el experimento realizado para el derivado **Tr1**. Los puntos de cruce de las señales de los protones metilénicos con las señales aromáticas, nos permite asignar las señales correspondientes a los protones H_a y H_c , los más próximos al metileno.

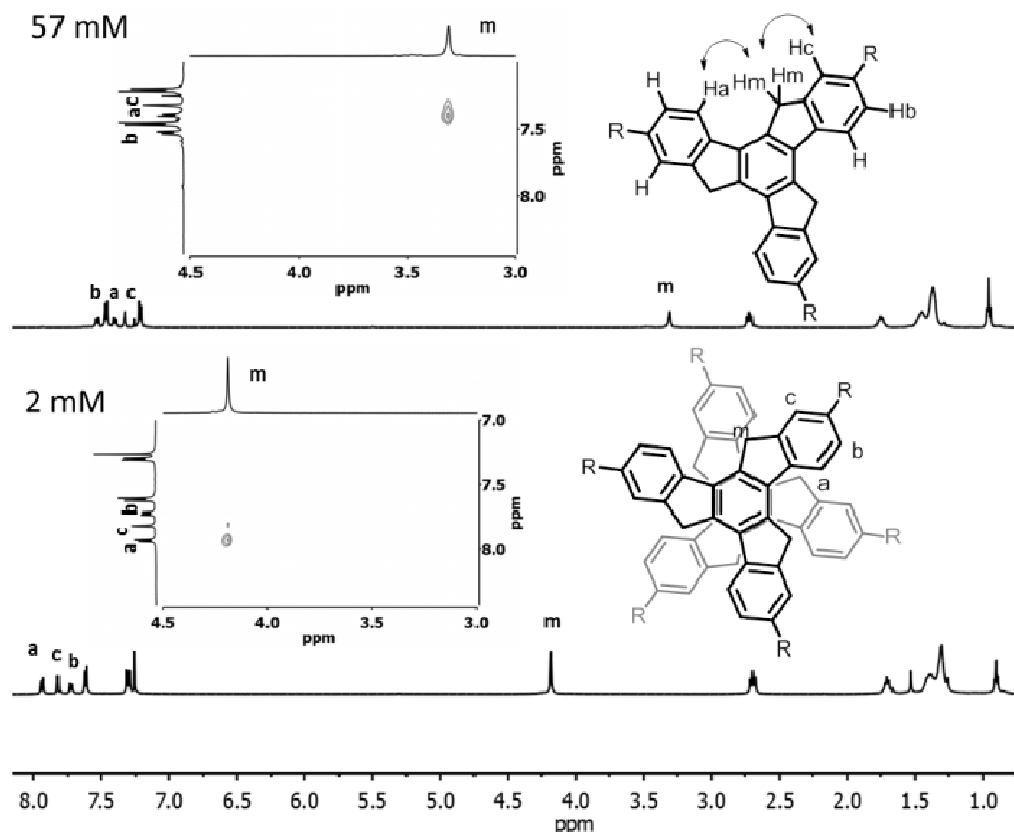


Figura 53: Espectro de ^1H -RMN (500 MHz, 298 K) a diferentes concentraciones del derivado **Tr1** en CDCl_3 . Los puntos de cruce de *NOESY* entre el protón del grupo metileno, llamado H_m y los protones aromáticos H_a y H_c hacen que estos últimos se puedan asignar de manera inequívoca.

La distinta influencia de la concentración observada en los protones aromáticos, nos sugieren una configuración espacial en la que cada molécula está rotada 60° con respecto a la siguiente unidad dentro del agregado. En esta configuración los protones H_a (posición *meta* respecto del metileno) y H_c (posición *orto* respecto del metileno) estarían situados sobre el cono de desapantallamiento del sistema aromático de la molécula vecina, lo que explicaría su elevado desplazamiento al variar la concentración.

Los derivados sustituidos en las posiciones 3,8,13 presentan un comportamiento de agregación idéntico al de sus homólogos isómeros en CDCl_3 , ya que se observa un desplazamiento de las señales de los protones equivalente a los de sus isómeros. Como ejemplo se muestra el estudio de ^1H -RMN a concentración del derivado **Tr1'** (Figura 54):

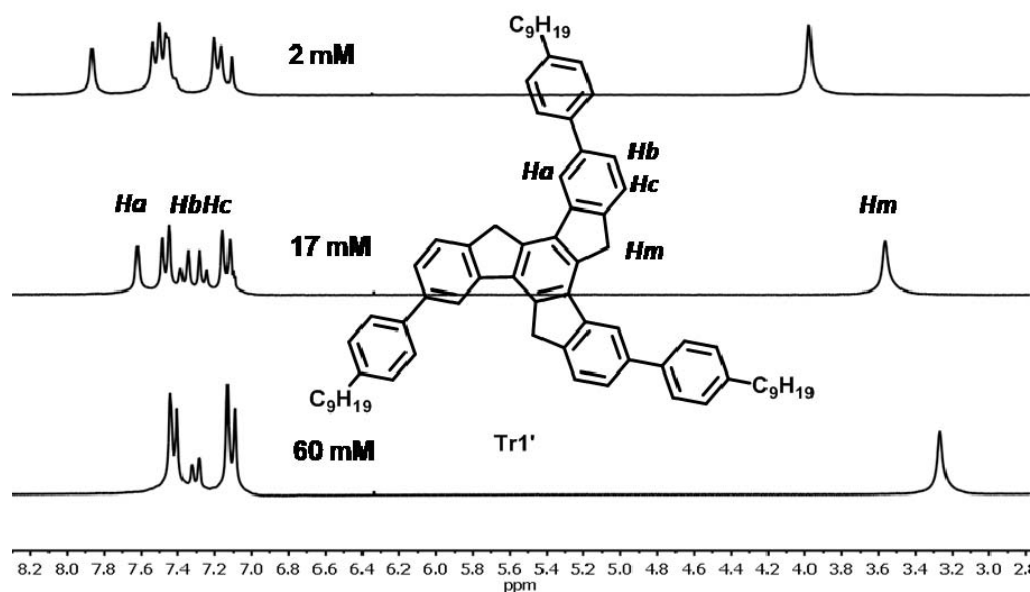


Figura 54: Espectros de ¹H-RMN (200 MHz, 298 K) a diferentes concentraciones del derivado **Tr1'** en CDCl₃.

En el experimento de ¹H-RMN a concentración variable del derivado **Tr1'** (Figura 54) se observa la misma tendencia ya comentada para el derivado **Tr1**. Para el protón denominado *H_m* de la plataforma se puede ver un desplazamiento de casi un ppm entre las concentraciones extremas. El singlete aromático denominado *H_a* se ve muy afectado por la concentración desplazándose medio ppm hacia campo alto al incrementarse la concentración del experimento, lo mismo que se observa para el protón denominado *H_c*, segundo doblete aromático, que también se desplaza casi 0.5 ppm a campo alto al incrementarse la concentración del experimento. En contraste la señal correspondiente al protón *H_b* a penas se ve desplazada 0.14 ppm. Estas notables diferencias en el grado en el que la concentración afecta a las diferentes señales del núcleo aromático, sugieren de nuevo una configuración de los agregados en los que una molécula estaría rotada 60° alrededor del eje C₃.

Una vez más el desplazamiento de las señales aromáticas correspondientes al conector fenilo se ven poco afectadas por las variaciones de concentración.

Si comparamos los experimentos anteriormente analizados con el equivalente realizado sobre el derivado **Tr3'** (Figura 55), vemos que la dependencia existente entre el desplazamiento químico observado y la concentración es mucho menor que la anteriormente expuesta para los derivados **Tr1** y **Tr1'**. Esta observación demuestra el papel tan importante que desempeñan los grupos fenilos utilizados como conectores, que influyen de manera crucial en la estabilización de los agregados formados en

disolución y por tanto de manera directa en la dependencia de la concentración de los desplazamientos químicos de los experimentos de ^1H -RMN.

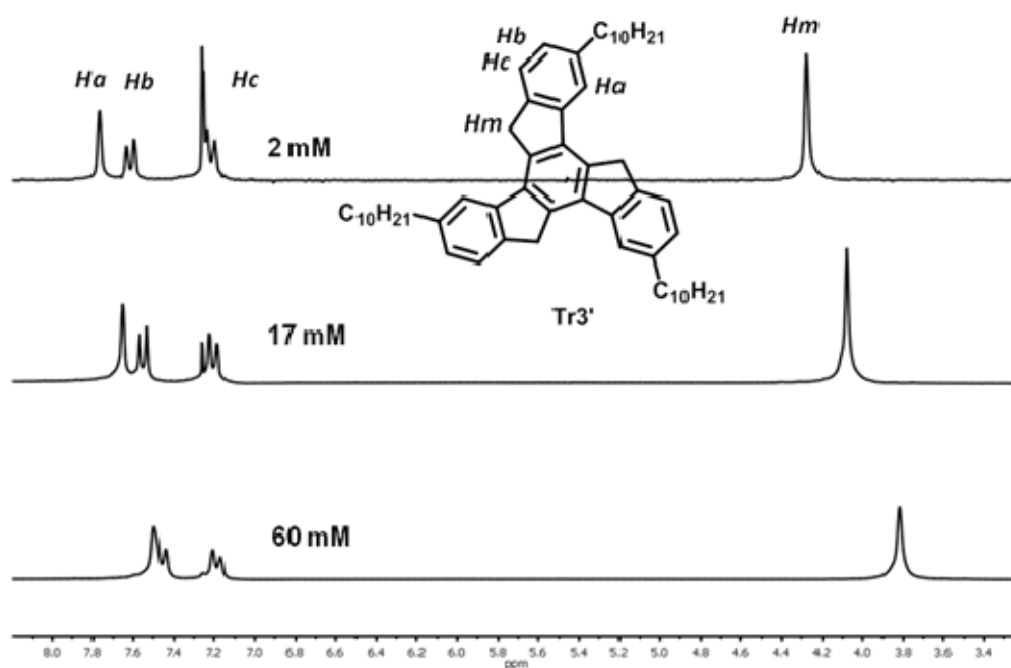
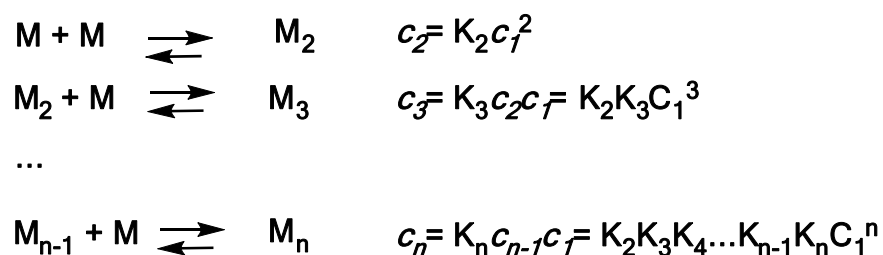


Figura 55: Espectros de ^1H -RMN (200 MHz, 298 K) a diferentes concentraciones del derivado **Tr3'** en CDCl_3 .

Con el fin de cuantificar la influencia que los distintos conectores tienen en la agregación de las moléculas, se han determinado las constantes de agregación de este proceso para cada una de ellas. Se ha utilizado el modelo isodésmico para explicar la agregación de nuestras moléculas en disolución y posteriormente se evaluará la idoneidad de dicho modelo mediante los parámetros χ^2 ("chi-cuadrado") y R^2 (coeficiente de determinación).

El modelo general que describe el mecanismo isodésmico para el auto-ensamblaje de moléculas se puede describir como (Esquema 11):³⁴



Esquema 11: Esquema general correspondiente al mecanismo de agregación Isodésmico.

Donde $c_1, c_2, c_3 \dots c_n$ son las concentraciones del monómero, dímero, trímero, n-mero especies presentes en la disolución, respectivamente y $K_2, K_3 \dots K_n$ son las constantes de equilibrio de un monómero sobre el agregado formado previamente. Este modelo se caracteriza por presentar una única constante de agregación igual para todos los monómeros que se añaden al agregado de mayor tamaño, de manera que: $K = K_2 = K_3 = \dots K_n$.

La constante de asociación K viene dada por la ecuación:

$$\delta_{obs} = \delta_m + (\delta_{ag} - \delta_m) \left(1 + \frac{(1 - \sqrt{4KCT + 1})}{2KCT} \right) \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde δ_{obs} es el desplazamiento químico observado a cada concentración, δ_m es el desplazamiento químico para el monómero, δ_{ag} es el desplazamiento de la especie agregada y C_T es la concentración total de la molécula a estudio.

Considerando la variación de un determinado protón en función de la concentración y mediante un ajuste por mínimos cuadrados se obtienen gráficas como las mostradas en la Figura 56 y que permiten calcular la constante de agregación (K_a) y los desplazamientos químicos correspondientes a la especie monómera (δ_m) y al sistema agregado (δ_{ag}).

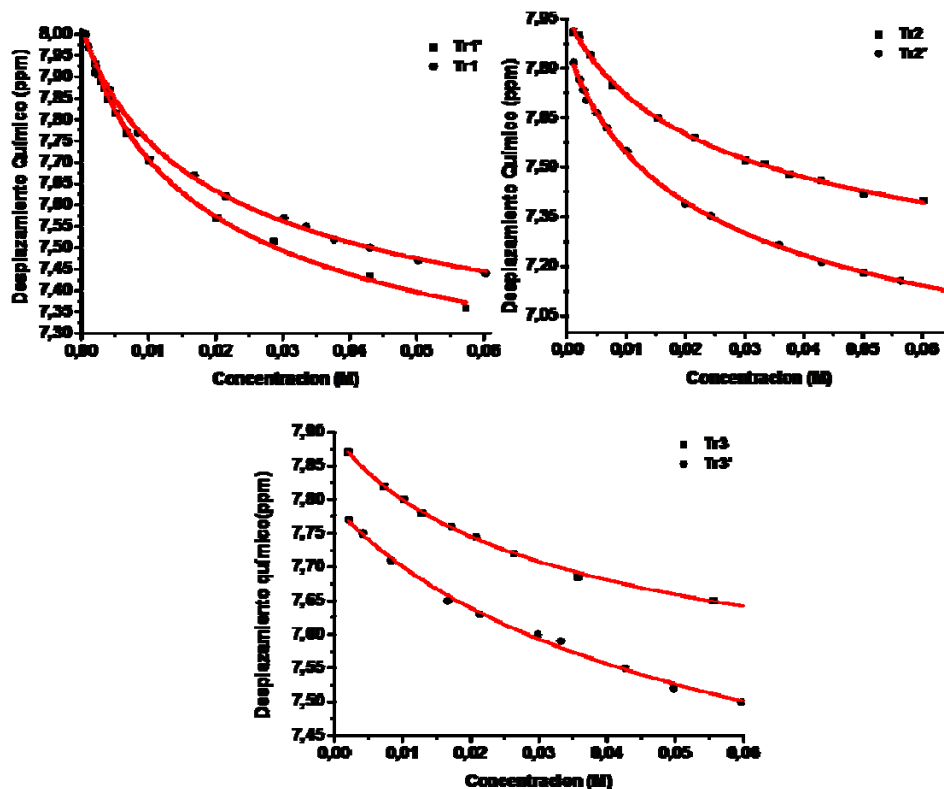


Figura 56: Representación gráfica del desplazamiento del protón llamado H_a para los derivados Tr1-3 y Tr1'-3' en función de la concentración usando $CDCl_3$ como disolvente.

En la Tabla 4 se recogen los valores de K_a , δ_m y δ_{ag} obtenidas correspondientes a los diferentes derivados de truxeno en $CDCl_3$, calculadas para el protón H_a , el que sufre mayor desapantallamiento químico al variar la concentración.

Tabla 4:

Conector	Derivado	$K_a[M^{-1}]$	$\delta_m(ppm)$	$\delta_{ag}(ppm)$
Fenil	Tr1	71.25±6.80	7.92±0.01	6.90±0.02
	Tr1'	47.33±4.84	8.01±	6.99±0.03
Decinil	Tr2	39.19±2.70	7.86±0.01	6.50±0.03
	Tr2'	34.23±3.33	7.95±0.01	6.84±0.04
Decil	Tr3	25.03±2.70	7.90±0.00	7.33±0.02
	Tr3'	13.29±2.82	7.79±0.01	6.95±0.10

Si colocamos las constantes de agregación de los derivados 2,7,12 por orden decreciente de K_a se extrae como conclusión que el derivado **Tr1**, tiene una mayor tendencia a agregarse que los demás debido a la presencia de los conectores fenilo. La presencia de dichos conectores situados fuera del plano de la molécula es un conocido factor de estabilidad en las súperestructuras columnares, ya que bloquea de manera efectiva los desplazamientos por rotación o traslación de las moléculas a lo largo del agregado formado. El valor de las constantes de agregación obtenidas para los isómeros 3,8,13 sigue la misma tendencia, lo que indica que la agregación en disolución no se ve afectada significativamente por la isomería de posición.

Con el fin de obtener más información acerca de las fuerzas involucradas en el proceso de agregación, se ha estudiado el efecto de la polaridad de los disolventes, y la presencia de disolventes aromáticos, en la organización y/o tendencia al autoensamblaje de los compuestos sintetizados.

Los estudios se han llevado a cabo en mezclas 9:1 $CDCl_3/CD_3OD$ y 9:1 $CDCl_3$ /acetona- d_6 y en tolueno- d_8 . Estos estudios se centrarán en los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12 ya que la agregación de los derivados isómeros es equivalente y en el protón H_a que es el que mayor desplazamiento químico sufre al variar la concentración.

Tabla 5:

Derivado	CDCl ₃	CDCl ₃ /CD ₃ OD (9:1)*	CDCl ₃ /Acetona- <i>d</i> ₆ (9:1)*	Tolueno- <i>d</i> ₈
Tr1	71.2±6.8	139.9±30.2	155.5±29.1	46.5±8.8
Tr2	39.2±2.7	79.8±9.1	84.0±4.0	5.7±2.4
Tr3	25.0±2.7	21.9±3.9	49.4±8.2	10.7±2.7

*Los experimentos realizados tanto con metanol como con acetona se han realizado en el rango de 20mM a 0mM ya que a mayores concentraciones se producía la precipitación del compuesto.

De los datos recogidos en la Tabla 5 se puede concluir que la presencia de disolventes con elevada polaridad en el medio hace que las moléculas estudiadas aumenten su tendencia a agregarse. Este tipo de comportamiento se puede explicar desde el punto de vista de las interacciones solvofóbicas molécula-disolvente.

La polarización del medio de medida mediante la adición de acetona o metanol induce un aumento de la agregación del compuesto, esto es debido a que la afinidad molécula-molécula es mayor que la afinidad molécula-disolvente. El truxeno es una molécula plana apolar, por lo que la presencia de disolventes polares en el medio favorece el apilamiento de las moléculas de manera que exponen una menor superficie al contacto con dichos disolventes polares.⁸⁷ La polaridad del medio en la que se encuentran disueltos estos derivados tiene una influencia crítica en la formación de los agregados en disolución, como bien reflejan las constantes de agregación obtenidas para diferentes polaridades del medio.

El valor de la constante de asociación en tolueno-*d*₈ para los tres derivados estudiados es significativamente menor que las constantes de agregación obtenidas en CDCl₃, siendo para el derivado **Tr2** casi 8 veces menor. Aparentemente en disolución de tolueno, las interacción π-π entre la plataforma de truxeno y el disolvente aromático compite con la agregación molécula-molécula.⁸⁴

El proceso de agregación se ha estudiado también mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con el fin de determinar qué efecto tiene en la morfología de esos agregados la polaridad del medio.

Las muestras se prepararon por inmersión de sustratos de silicio en disoluciones de concentración y polaridad adecuados para la inducción de agregados en disolución

de los diferentes derivados. Las imágenes de SEM muestran la formación de diferentes superestructuras en función del medio utilizado.

Se han estudiado los agregados formados por los compuestos de sustitución 2,7,12 (**Tr1-3**) en mezclas de disolvente DCM/MeOH (85:15), DCM/Acetona (85:15) y DCM/Hexano (2:1) obteniéndose diversas morfologías para cada uno de ellos.

En la Figura 57 se muestran las imágenes de SEM obtenidas para los agregados formados por los compuestos **Tr1**, **Tr2** y **Tr3** por adición de acetona (a-c) o metanol (d-e).

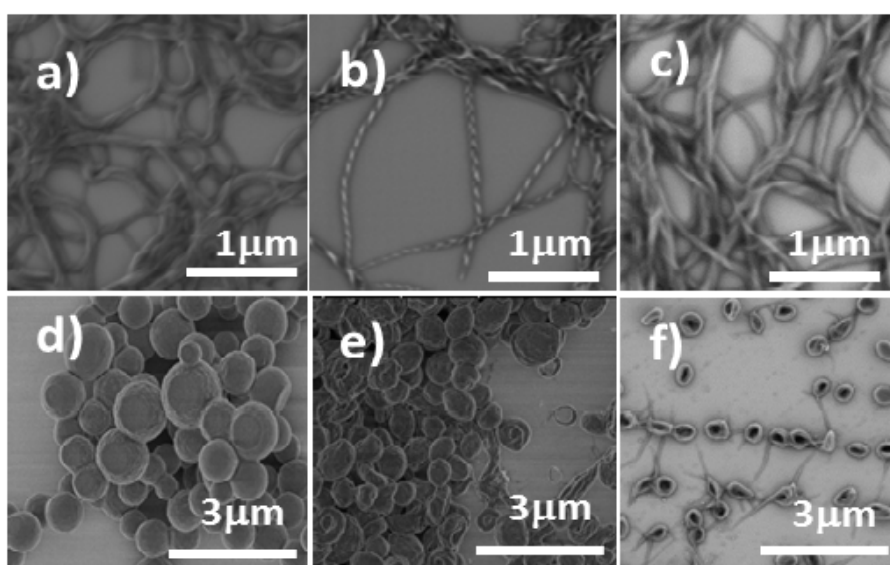


Figura 57: Imágenes de SEM de los derivados **Tr1** (a y d), **Tr2** (b y e) y **Tr3** (c y f) en DCM/Acetona (85:15) (a-c).y DCM/MeOH (85:15) (d-f).

Por adición de un 15% de acetona a disoluciones de concentración 6 mM de los derivados **Tr1**, **Tr2** y **Tr3** (Figura 57a-c) se observa la formación de fibras altamente entrelazadas para los tres derivados. En el caso del derivado **Tr2**, que contiene como espaciador el triple enlace, se puede ver la formación de fibras de tipo helicoidal con varios micrómetros de longitud. El conjunto del material no presenta quiralidad ya que existen fibras que giran sobre sí mismas en las dos direcciones de la hélice, sin embargo, cabe destacar que un compuesto aquiral, como es esta molécula discótica sin sustituyentes quirales, derivado **Tr2**, presente una agregación de tipo quiral. A la vista de este resultado se ha intentado la inducción de quiralidad sobre estos compuestos mediante la utilización de disolventes quirales, sin embargo no se ha obtenido un resultado satisfactorio ya que no se observaba homo-quiralidad en ninguna de las muestras preparadas.

En contraste, por adición de un 15% de metanol (Figura 57 d-f) a una disolución 6 mM de los mismos derivados muestran principalmente para los compuestos **Tr1** y **Tr2** la formación de vesículas discretas, mientras que para el compuesto que tiene las cadenas alquílicas directamente ancladas a la plataforma de truxeno, derivado **Tr3**, se puede observar una coexistencia tanto de vesículas como de toroides y fibras. Este derivado presenta una tendencia menor a la agregación que los compuestos **Tr1** y **Tr2**, y por lo tanto las vesículas no han terminado de formarse en las condiciones utilizadas para los otros derivados. Si miramos con detalle las imágenes de SEM obtenidas para el compuesto **Tr3** (Figura 58) en distintas regiones de la muestra, podemos proponer un mecanismo de formación de las vesículas obtenidas en metanol.

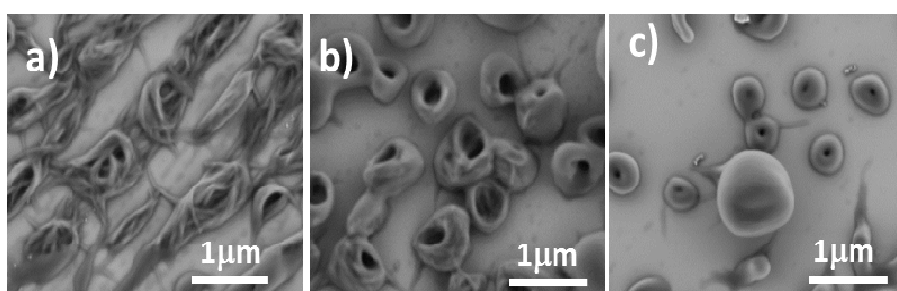


Figura 58: Ampliación de las imágenes de los agregados formados por el derivado **Tr3** en presencia de metanol. Se puede observar la secuencia de formación de las vesículas cerradas encontradas para estas condiciones de polaridad.

Como puede observarse, las imágenes sugieren la formación inicial de fibras que se enrollarían sobre sí mismas con el fin de minimizar la exposición de las cadenas alquílicas al medio polar, dando lugar a la formación de toroides los cuales terminarían de envolviéndose sobre sí mismos para formar vesículas cerradas.

Probablemente este mecanismo sea válido para los derivados **Tr1** y **Tr2**, pero dada su elevada tendencia a la agregación nos ha sido imposible obtener imágenes del proceso seguido por dichos compuestos para la obtención de las vesículas anteriormente mostradas.

Los resultados obtenidos para los derivados sustituidos en 3,8,13 son algo diferentes. En la Figura 59 se muestran las imágenes de SEM obtenidas para los agregados formados por los compuestos **Tr1'**, **Tr2'** y **Tr3'** por adición de un 15% de acetona (a-c) o un 15% de metanol (d-e) en las mismas condiciones utilizadas para sus isómeros de posición.

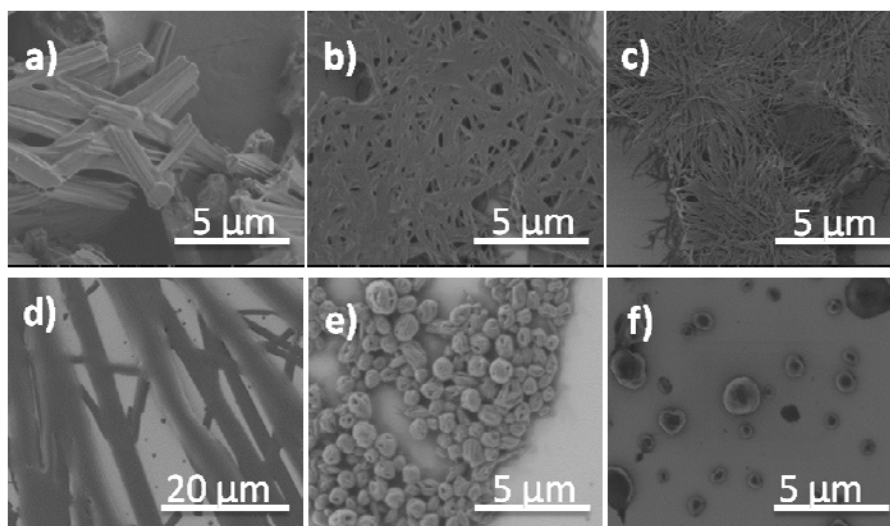


Figura 59: Imágenes de SEM de los derivados **Tr1'** (a y d), **Tr2'** (b y e) y **Tr3'** (c y f) en DCM/ metanol (85:15) (a-c).y DCM/ acetona (85:15) (d-f).

El comportamiento de estos derivados en disoluciones polarizadas con acetona es muy similar al observado en los derivados sustituidos en 2,7,12, ya que todos los derivados sustituidos en 3,8,13 forman fibras, siendo las formadas por los derivados **Tr2'** y **Tr3'** largas y finas mientras que las formadas por el derivado **Tr1'** son gruesas y cortas. El comportamiento de estos mismo derivados frente al metanol también es análogo al observado anteriormente en los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12, a excepción del derivado **Tr1'** que no forma vesículas como hacen el resto de derivados, si no que forma largas fibras desestructuradas.

Con el fin de estudiar en mayor profundidad como afecta la naturaleza de los conectores utilizados para unir las cadenas alquílicas al núcleo de truxeno, así como la posición de las mismas, a la organización de estos derivados, se ha realizado un estudio de difracción de rayos X de polvo de los seis compuestos objeto de estudio. En la Figura 60 se muestran los patrones de DRX de polvo de los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12. Los sólidos se depositaron en un soporte de vidrio como polvo que se aplastó en varias direcciones con el fin de eliminar las orientaciones preferentes que pudiesen existir en la muestra y fabricar una película homogénea sin rugosidad sobre el sustrato utilizado como soporte. Como se puede observar los conectores utilizados tambien influyen en el empaquetamiento adoptado por las moléculas en estado sólido. Los tres difractogramas presentan un pico intenso a $2\theta = 3.44^\circ, 3.23^\circ$ y 3.16° ($d = 25.65, 27.32$ y 27.94 \AA) para **Tr1**, **Tr2** y **Tr3** respectivamente, sugiriendo una tendencia a cristalizar con una dirección preferencial de crecimiento. Comparativamente el patrón de difracción de rayos X de **Tr1** es el menos definido, mientras que el difractograma del

compuesto **Tr2** presenta los picos más finos e intensos, indicativos de un mayor grado de cristalinidad. Aparentemente la estrategia de distanciar las cadenas alquílicas del núcleo central mediante grupos etinilos de nuevo ha demostrado ser una herramienta eficaz para incrementar el orden en los truxenos tal como se ha observado con anterioridad con el triindol o triazatruxeno.

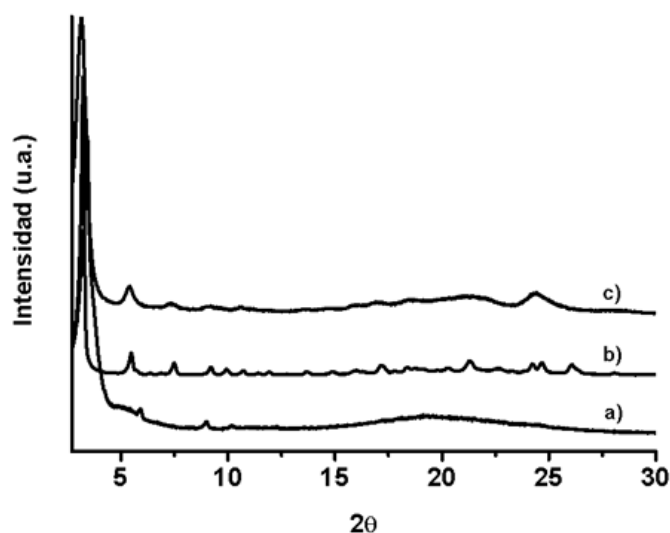


Figura 60: Patrones de DRX de los derivados a) **Tr1**, b) **Tr2** y c) **Tr3** como sólido virgen.

El patrón de DRX obtenido para el compuesto **Tr1** (Figura 61) muestra una serie de picos de reflexión con una relación en el espacio recíproco de $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}:3:\sqrt{13}$ característico de una organización de tipo columnar hexagonal. Además se observa un halo difuso a altos ángulos sintomático de la presencia de cadenas alquílicas desordenadas. Este patrón de difracción podría corresponderse con una mesofase columnar hexagonal pero la total ausencia de fluidez indica que se trata de una fase cristalina poco ordenada. La ausencia de un pico definido a ángulos bajos a una distancia típica de stacking sugiere la ausencia de una periodicidad dentro de las columnas. En contraste **Tr2** y **Tr3** muestran un pico de difracción a $2\theta = 26.08^\circ$ y 24.40° respectivamente que se puede asociar a una periodicidad de apilamiento de las moléculas de 3.41 Å y 3.64 Å.

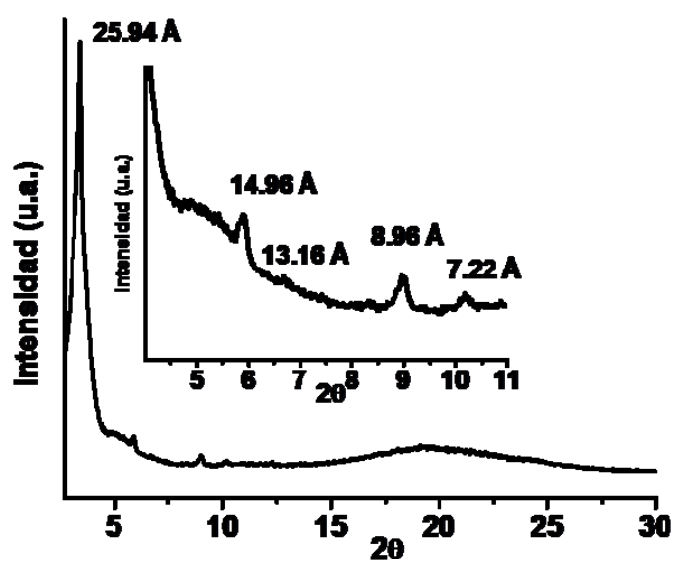


Figura 61: Patrón de DRX de **Tr1** como sólido virgen, se ha añadido una ampliación para apreciar mejor los picos de baja intensidad, asignando la distancia correspondiente a cada uno de ellos.

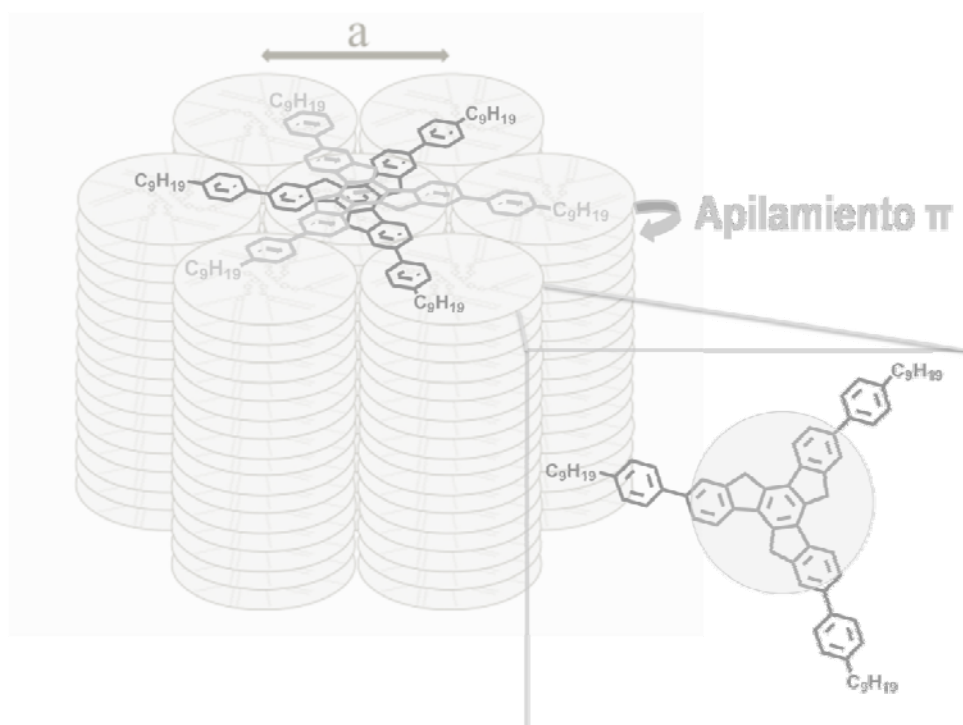


Figura 62: Representación esquemática de una organización columnar hexagonal, en la que cada disco es una molécula discótica. En este caso se ha inscrito dentro de los discos el derivado **Tr1** como ejemplo de molécula que cristaliza en una estructura de este tipo.

Los derivados sustituidos en las posiciones 3,8,13 parecen en general, más cristalinos que los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12 a excepción de **Tr1'**

que de nuevo está caracterizado por un pico intenso a $2\theta = 3.76^\circ$ ($d = 23.47 \text{ \AA}$) y un halo amorfo que se extiende desde $2\theta = 15^\circ$ hasta $2\theta = 26^\circ$ (Figura 63) recordando al patrón que cabría esperar para un cristal líquido columnar. De nuevo la ausencia de fluidez nos hace asignar esta fase como una fase cristalina poco ordenada.

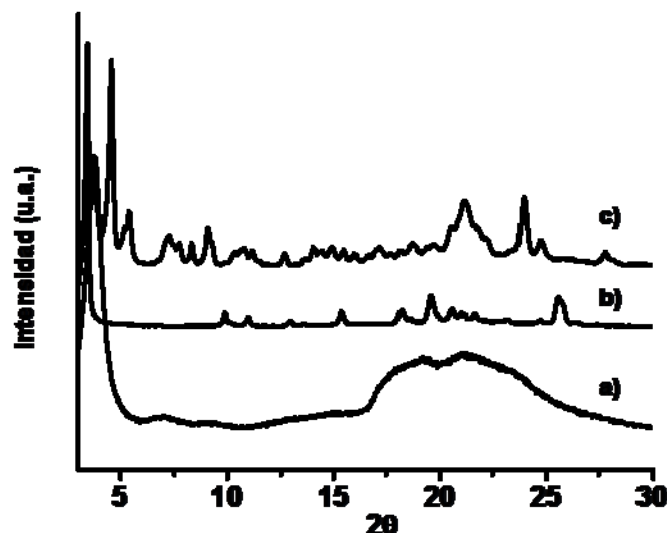


Figura 63: Patrones de DRX de los derivados a) $\text{Tr1}'$, b) $\text{Tr2}'$ y c) $\text{Tr3}'$ como sólido virgen.

El derivado $\text{Tr2}'$ presenta un patrón de DRX cristalino, caracterizado por picos agudos y bien definidos, indicativo de un alto grado de cristalinidad, aunque a excepción del primero, no de mucha intensidad sugiriendo una organización muy orientada. Llama la atención el pico de intensidad media a $2\theta = 25.57^\circ$ y que corresponde a una distancia de 3.48 \AA , distancia típica de “stacking” y que sugiere que se trata de una organización columnar un alto grado de orden dentro de la columna, tal como se observó en su isómero 2,7,12 sustituido. Al contrario del resto de los derivados el difractograma del compuesto $\text{Tr3}'$ presenta picos de cristalización de buena intensidad por todo el rango de ángulos medido no existiendo en este caso indicios de una organización columnar.

1.4 Gelificación: Influencia de la polaridad del medio

Considerando la posibilidad de explotar la estructura de estas moléculas (Tr1-3 y Tr1'-3') que tiene una elevada a agregarse en disolución, y una elevada facilidad para la formación de fibras, se plantea el estudio de las propiedades de gelificación de los derivados sintetizados. De esta manera se plantea la posibilidad de obtener geles supramoleculares u organogeles aprovechando la relación establecida entre la estructura del compuesto y la propiedad de gelificación.

Se lleva a cabo un estudio de gelificación de los compuestos en diferentes disolventes o medios de disolución, variando la polaridad, ya que hemos observado que es un factor clave para determinar el estado de agregación del compuesto.

Los experimentos se han llevado a cabo mediante el método de calentamiento-enfriamiento, determinando así la concentración mínima (crítica) de compuesto necesaria para la gelificación del disolvente. El criterio de gelificación ha sido la ausencia de fluidez en la muestra por inversión de la misma.

El procedimiento general que se sigue para comprobar si una molécula es capaz de formar geles, consiste en una sencilla prueba: a un vial se le añade el disolvente orgánico deseado y una cantidad adecuada del compuesto (la cantidad se va variando en función de la solubilidad, entre otros factores), el vial se cierra y se calienta hasta que se obtiene una solución transparente.

Los resultados obtenidos para los experimentos de gelificación se recogen en la Tabla 6:

Tabla 6

Derivado	%p/p del derivado					
	Tr1	Tr1'	Tr2	Tr2'	Tr3	Tr3'
Ciclohexano	G(1.30)	D(11.4)	G(2.42)	P(6.35)	D(6.32)	D(7.35)
DCM/Acetona*	G(1.97)	P(4.90)	G(3.20)	P(1.98)	G(4.14)	P(4.65)
DCM/Metanol*	G(2.21)	P(3.75)	P(1.97)	P(1.47)	G(2.11)	P(3.02)
DCM/Hexano**	G(3.51)	D(10.17)	G(3.38)	D(7.98)	P(4.75)	P(4.83)
DCM	D(3.70)	D (>20)	D(2.95)	D(>20)	D(3.00)	D(>20)
Tolueno	D(3.64)	D(6)	D(4.18)	D(4.50)	D(4.14)	D(7.23)

^aG=gel. D=disolución, P=precipita; *DCM/MeOH o Acetona (85:15); **DCM/Hexano (2:1)

Como era de esperar no es posible formar geles de los compuestos estudiados usando como disolvente el diclorometano, ya que estos derivados son muy solubles en este disolvente. Tampoco ha sido posible la obtención de geles utilizando tolueno,

debido a que la tendencia a la agregación en este disolvente se ve ampliamente reducida debido a su carácter aromático.

Como se puede observar en la Tabla 6 mientras los derivados funcionalizados en las posiciones 2,7,12 son capaces de gelificar distintos sistemas de disolventes, los derivados 3,8,13 sustituidos no forman geles en ninguno de los sistemas estudiados.

Para los derivados 2,7,12, la polarización del medio tanto con acetona (15%) como con metanol (15%) da como resultado la formación de geles opacos. El derivado que contiene el triple enlace como conector no forma gel en el medio que contiene metanol debido a su elevada insolubilidad que provoca la precipitación del compuesto antes de la formación del gel.

Empleando el ciclohexano como disolvente se obtienen geles translucidos y termorreversibles para los derivados **Tr1** y **Tr2**, no así para el derivado **Tr3** debido a su elevada solubilidad en el medio. Cabe destacar que el derivado **Tr1** forma geles en ciclohexano en unas concentraciones muy bajas, ya que la concentración crítica del compuesto para formar el gel es de 1.30 % p/p. Además los tres derivados 2,7,12 son capaces de gelificar una mezcla de disolventes DCM/ acetona (85:15), no así las mezclas DCM/ MeOH (85:15) que en el caso del derivado **Tr2** produce que precipite el compuesto en el medio, como se ha explicado anteriormente. Además es posible obtener geles de la mezcla de disolventes DCM/ Hexano (2:1) para los derivados **Tr1** y **Tr2**, no así para el derivado **Tr3** que termina precipitando en el medio.

La elevada tendencia de **Tr1** para formar geles en casi todos los sistemas propuestos (Figura 64) se puede explicar mediante el hecho de que presenta grupos fenilo en su estructura que pueden dar lugar a diferentes conformeros al rotar fuera del plano de la molécula dificultando probablente su tendencia a cristalizar y favoreciendo así el proceso de gelificación. Es de señalar que la formación de geles supone un delicado equilibrio entre la tendencia de una molécula a cristalizar y su tendencia a permanecer en disolución.

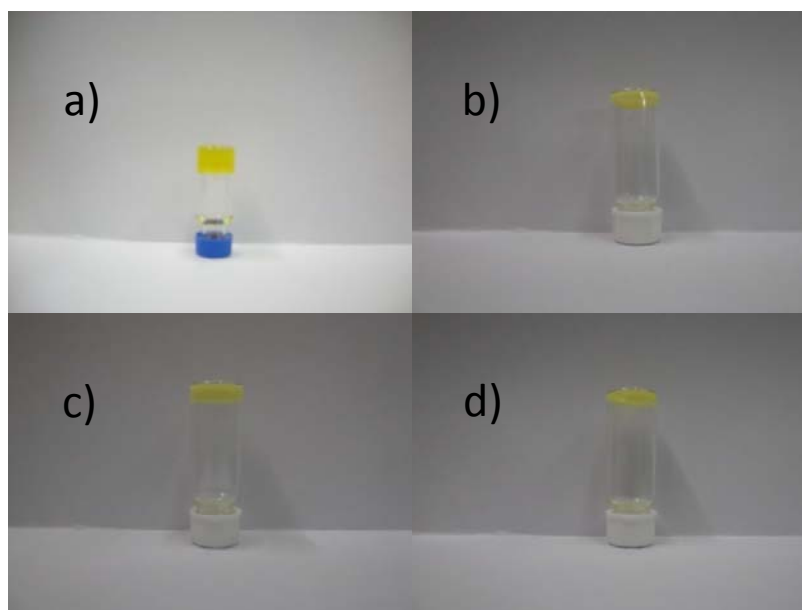


Figura 64: Fotografías de los geles de **Tr1** obtenidos en los diferentes disolvente a) ciclohexano, b) DCM/Hexano (2:1), c) DCM/Metanol (85:15) y d) DCM/Acetona (85:15).

Con el fin de determinar como interaccionan las moléculas entre sí en el estado gel, se ha sometido al gel de **Tr1** en ciclohexano a un estudio de ^1H -RMN a temperatura variable.

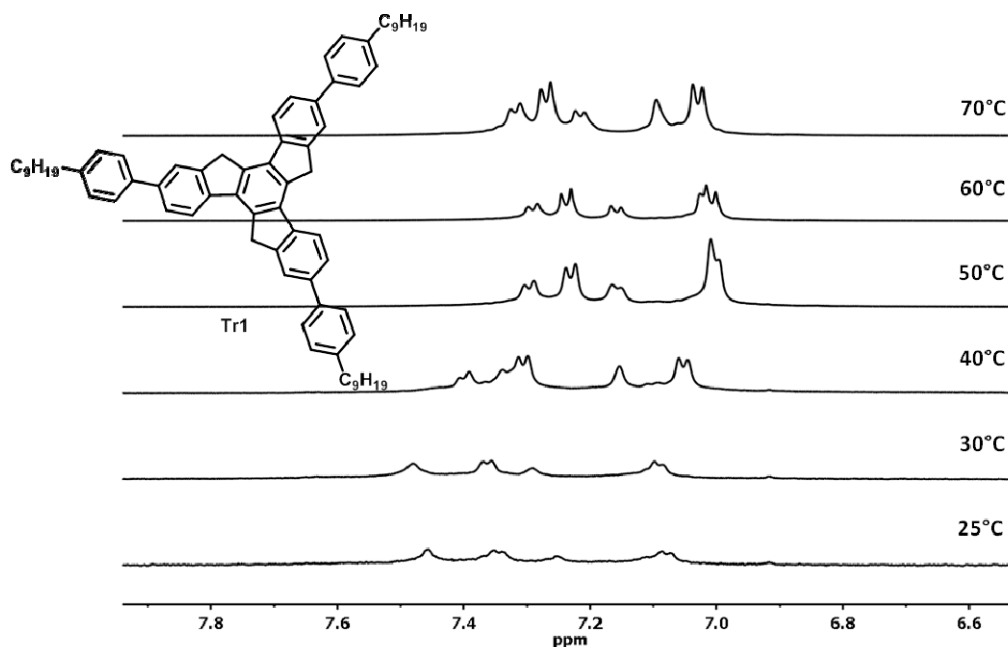


Figura 65: Ampliación de la zona aromática de los espectros de ^1H -RMN a temperatura variable del derivado **Tr1** desde estado de gel a disolución empleando ciclohexano deuterado como disolvente.

En la Figura 65, se puede observar el espectro de ^1H -RMN del compuesto en estado gel ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) presenta señales muy anchas y poco definidas debido, probablemente a la movilidad restringida que tienen las moléculas en la disolución, atrapadas en la red de fibras que conforma el gel. A medida que va aumentando la temperatura del experimento, la concentración de moléculas en disolución va aumentando y por tanto las señales del compuesto van creciendo en intensidad y definición, desplazándose a campo alto reflejando un mayor grado de agregación. Una vez disueltas todas las moléculas, el efecto de la temperatura disminuye la agregación reflejándose de nuevo un desplazamiento de las señales a campo alto. Es de destacar que al contrario de lo observado en otros disolventes, en este caso las señales de los fenilos sufren un importante desplazamiento químico en función de las condiciones del experimento.

Se han obtenido imágenes de SEM de los xerogeles formados por los derivados **Tr1**, **Tr2** y **Tr3** en los diferentes disolventes o sistemas de disolventes depositando las muestras sobre un sustrato de silicio. En general, las estructuras encontradas para los xerogeles en casi todos los casos, son estructuras fibrilares altamente entrecruzadas, formando una red tridimensional que puede atrapar el disolvente en sus intersticios. El derivado **Tr1** presenta una excepción a este comportamiento cuando está en presencia de metanol, ya que el gel formado por la mezcla DCM/ metanol (85:15) está formado por esferas y no por fibras como sucede en el resto de derivados.

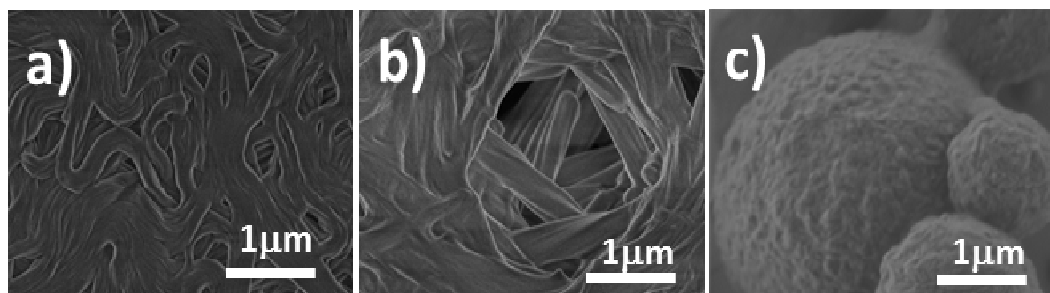


Figura 66: Imágenes de SEM obtenidas a partir de los xerogeles del compuesto **Tr1** en a) ciclohexano, b) DCM/Acetona (85:15) y c) DCM/Metanol (85:15).

En las imágenes se puede ver la estructura tridimensional formada por fibras de los xerogeles de **Tr1** en ciclohexano (Figura 66a) y DCM/ acetona (85:15) (Figura 66b) típicos de un compuesto que forma gel mientras se puede ver claramente el cambio de morfología inducido por la presencia de un 15% de metanol en el medio (Figura 66c).

Se ha estudiado el posible cambio en el empaquetamiento de las moléculas al inducir en ellas el estado de gel, para ello se han realizado medidas del xerogel obtenido para los distintos derivados en los distintos sistemas de formación de geles.

En la Figura 67 se muestran los diferentes patrones de DRX de los xerogeles del compuesto **Tr1** formados a partir de los geles en ciclohexano y DCM/ metanol (85:15).

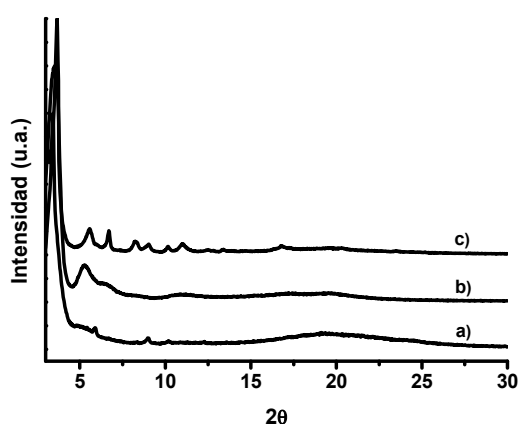


Figura 67: Patrón de DRX del derivado **Tr1** como a) virgen, b) xerogel de ciclohexano y c) xerogel de DCM/Metanol (85:15).

Como puede observarse al inducir el estado gel, se produce un cambio del empaquetamiento de las moléculas. Los geles se depositan sobre un sustrato de vidrio dejando que el disolvente se evapore lentamente. El patrón correspondiente al xerogel formado a partir del gel en ciclohexano muestra picos de difracción muy anchos desapareciendo la estructura columnar hexagonal obtenida en el sólido virgen. El xerogel formado en DCM/ metanol muestra una serie de picos más finos. Esta diferencia indica una vez más que el gel en ciclohexano tiene un carácter menos cristalino que el obtenido en presencia de metanol, probablemente debido a la mayor tendencia que tiene el compuesto a cristalizar en metanol (gel opaco) que en ciclohexano (gel translúcido). La asignación de las reflexiones del sólido virgen (Tabla 7) y del xerogel de metanol (15%) se han realizado utilizando el programa LCDiXRay⁸⁸ y se ha determinado que el patrón de DRX del xerogel se ajusta perfectamente con una celdilla de tipo oblicua caracterizada por los parámetros $a = 25.76\text{\AA}$, $b = 31.29\text{\AA}$ y un ángulo $\gamma = 68.55^\circ$.

Tabla 7:

Tr1 virgen				Tr1 xerogel (15% Metanol)			
d_obs(Å)	d_calc(Å)	h	k	d_obs(Å)	d_calc(Å)	h	k
25.94	23.98	1	0	29.12	29.12	0	1
14.96	15.88	1	1	23.98	23.98	1	0
13.14	12.87	-2	1	15.88	15.88	-1	1
9.86	10.81	1	2	13.20	12.87	-2	1
8.68	9.71	0	3	10.68	10.81	1	2
7.22	8.55	-3	1	9.78	9.71	0	3
				8.66	8.55	-3	1
				8.40	8.03	1	3

La transición entre la fase hexagonal del compuesto **Tr1** virgen y la fase oblicua obtenida para la medida de los xerogeles se puede explicar por una inclinación de las columnas que dejan de tener una sección circular para pasar a tener una sección elipsoidal.

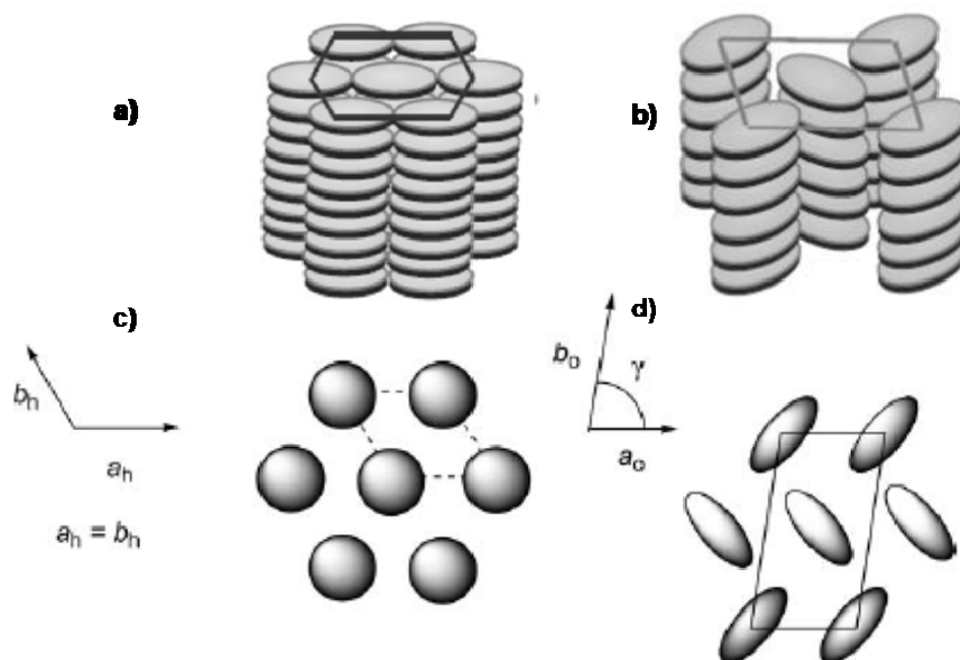


Figura 68: Representaciones estructurales de organizaciones a) columnar hexagonal y b) columnar oblicua y sus parámetros característicos c) columnar hexagonal y d) columnar oblicua.

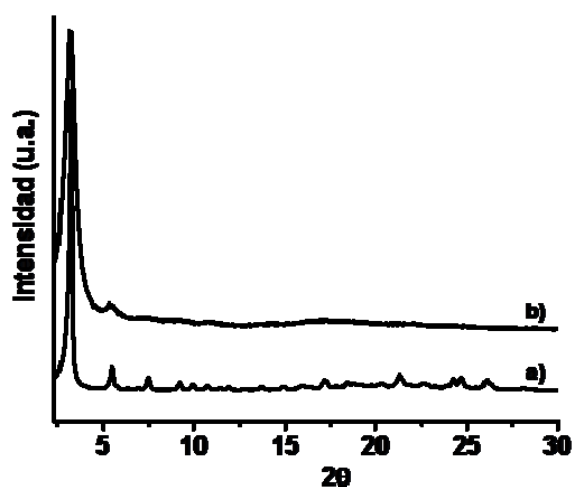


Figura 69: Patrón de DRX del derivado **Tr2** como a) virgen y b) xerogel de ciclohexano.

En contraste en el derivado **Tr2**, los patrones de DRX del sólido virgen y del xerogel de ciclohexano presentan la misma organización, a pesar de que el xerogel presenta una elevada pérdida de cristalinidad (Figura 69).

Los geles formados por moléculas cromóforas son muy interesantes desde el punto de vista de sus propiedades electrónicas, ya que estas propiedades pueden ser moduladas variando el grado de agregación de la muestra.

Para determinar si la inducción del estado gel tiene alguna influencia en las propiedades ópticas de los derivados estudiados se lleva a cabo la caracterización de la emisión de dichos xerogeles.

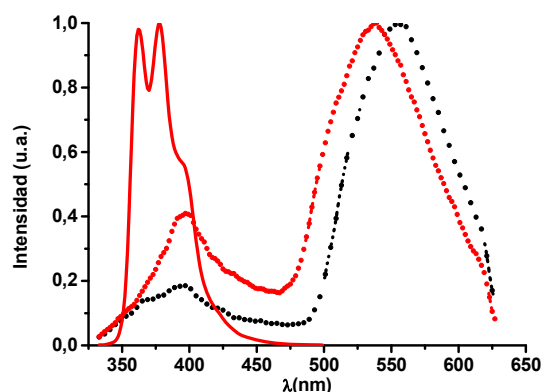


Figura 70: Espectros de emisión de los derivados **Tr1** (negro) y **Tr2** (rojo) en disolución (línea continua) y en xerogel de ciclohexano (línea discontinua).

Los cambios observados en la emisión de los derivados **Tr1** y **Tr2** dependiendo de su estado de agregación son espectaculares (Figura 70). La emisión de los xerogeles se ha desplazado drásticamente hacia el rojo a longitudes de onda de 555 y 538 nm respectivamente frente a los 378 nm observados en disolución para estos mismos derivados, debido probablemente a la formación de especies agregadas en el estado excitado (excímeros). El desplazamiento batocrómico del derivado **Tr1** frente al derivado **Tr2** sugiere la planarización de los anillos aromáticos en el estado excitado favoreciendo la extensión de la conjugación de la molécula. Este resultado demuestra que podemos modular la emisión de estos derivados en función de su grado de agregación.

A pesar de no haber podido obtener geles en ciclohexano del resto de derivados y considerando que en la mayoría de los casos los sólidos obtenidos parecen adoptar una organización columnar, se ha llevado a cabo la caracterización de las propiedades de los demás sólidos obtenidos.

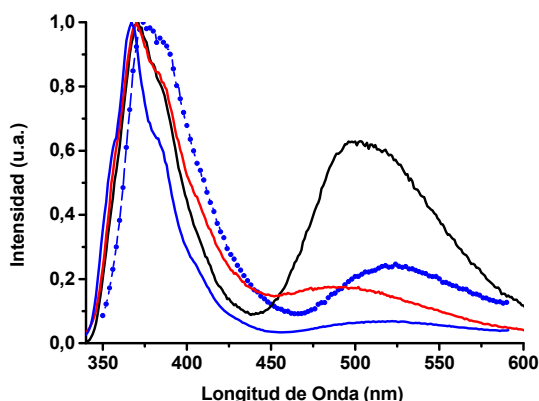


Figura 71: Espectros de emisión de los sólidos **Tr3** (discontinua), **Tr1'** (negro), **Tr2'** (rojo) y **Tr3'** (azul).

En el estado sólido se observa en todos los casos la presencia de una banda en la región del verde de mayor o menor intensidad, asociada a la formación de excímeros con a excepción de **Tr3'**, el único que no parece organizarse en un apilamiento columnar. Al contrario de lo encontrado en los espectros de emisión de los xerogeles de los derivados **Tr1** y **Tr2** en los que la emisión mayoritaria del material es verde, en la Figura 71 se puede ver que la componente de emisión principal en estos otros derivados medidos en sólido es la componente azul, que se encuentra también en las medidas realizadas en disolución. El derivado **Tr1'** presenta además de la componente azul, una banda de emisión verde de intensidad considerable correspondiente a la emisión de una especie agregada en el estado excitado (excímero). Una vez más la presencia de grupos fenilos en la estructura del material favorece la agregación de la molécula en estado excitado dando lugar a la formación de excímeros.

1.5 Estudio térmico

Como se ha mencionado anteriormente, numerosos hexaeter y hexaestertruxenos funcionalizados con cadenas alquílicas largas han sido estudiados debidos a las interesantes propiedades mesomórficas que presentan. En general, los cristales líquidos basados en truxeno, muestran un complejo polimorfismo así como la presencia de fases reentrantes. Recientemente se ha publicado un trabajo en el que se demuestra que tres cadenas de tipo alcoxi unidas a la plataforma son suficientes para inducir mesomorfismo dando lugar a mesofases columnares discóticas con interesantes propiedades semiconductoras.⁶⁴

Con estos precedentes, se ha planteado realizar un estudio térmico de los nuevos derivados sintetizados con el fin de explorar la posibilidad de que estos compuestos presenten propiedades de cristal líquido.

Antes de someter a estudio la muestra es necesario realizar un análisis termogravimétrico (TGA) con el fin de determinar la temperatura de descomposición del compuesto para no sobrepasarla nunca durante el estudio de mesomorfismo y así no degradar la muestra. Se ha comprobado que todos los derivados son estables hasta al menos 300°C, a excepción del derivado **Tr3** que se descompone a 180°C.

Tabla 8:

Conector	Derivado	T ^a L.I (°C)	T ^a Descomposición(°C)
Fenil	Tr1	180-190	>300
	Tr1'	145-150	>300
Decinil	Tr2	155-165	>300
	Tr2'	136-138	>300
Decil	Tr3	95-100	180
	Tr3'	90-94	>300

* Temperatura de fusión del compuesto, el criterio elegido es que no se observa nada a través del microscopio con el polarizador puesto.

** Temperatura a la que la pérdida de peso es >5% determinado por termogravimetría.

Se ha realizado un estudio inicial de los distintos materiales sintetizados en un microscopio óptico equipado con polarizadores cruzados y una cámara termostatzada, forzando mediante la calefacción los cambios de fase. Los sistemas ordenados, presentan el fenómeno de la birrefringencia. Los distintos materiales colocados entre dos vidrios se han sometido a un estudio térmico, utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/ minuto desde temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión del compuesto. Inicialmente se realiza un ciclo de borrado con el fin de eliminar la memoria térmica del material.

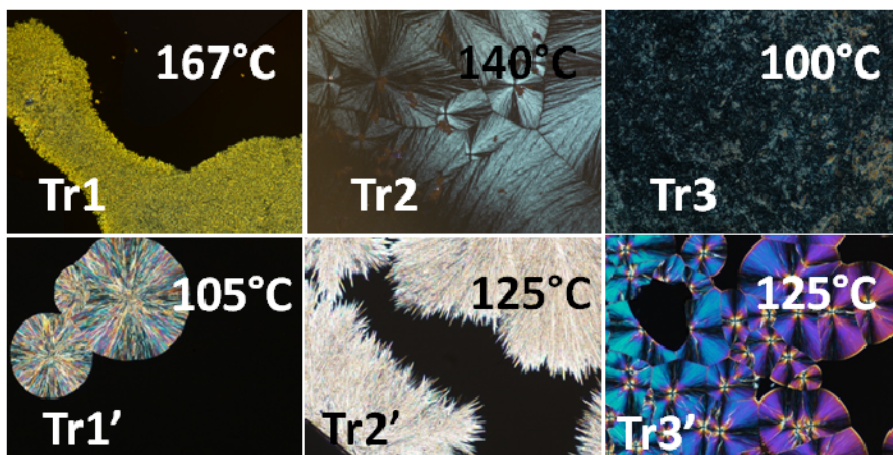


Figura 72: Texturas encontradas en el microscopio utilizando el polarizador en la segunda rampa de enfriamiento de los derivados **Tr1-3** y **Tr1'-3'**.

Al enfriar el material desde el líquido isotrópico, se observa la aparición de texturas birrefringentes. Sin embargo en todos los casos, al aplastar los derivados se ha observado que son sólidos, en algunos casos quebradizos, no observándose ningún tipo de fluidez, típica de mesofases líquido cristalinas. Esta ausencia de fluidez en las texturas observadas, indican que se tratan de procesos de cristalización y no de la formación de mesofases.

En la Tabla 8 se recogen los puntos de fusión y la temperatura de descomposición de los derivados estudiados. Como puede observarse, la temperatura de fusión es mayor para los derivados sustituidos en 2,7,12 que para los derivados isómeros sustituidos en las posiciones 3,8,13, lo que puede explicarse desde el punto de vista de una mayor agregación en estado sólido de los primeros. Esto estaría en relación directa con las constantes de agregación en disolución calculadas, ya que a pesar de que ambas familias de isómeros presentan valores de K_a similares, son algo mayores para los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12. Para los derivados **Tr1'** y **Tr2'** esta disminución es de 40°C y 26°C frente a **Tr1** y **Tr2** respectivamente. Una vez más las diferencias encontradas entre los derivados **Tr3** y **Tr3'** son mínimas, poniendo una vez más de relieve que la unión directa de la cadena alifática al núcleo hace que la isomería de posición no afecte de una manera acusada a las propiedades del material final.

1.6 Introducción de grupos electro aceptores en la periferia de la plataforma

Como se ha mencionado anteriormente, las variaciones en las propiedades de autoorganización de los compuestos aromáticos en función de la naturaleza de los grupos unidos a ellos proporcionan una eficaz herramienta para entender la naturaleza de las fuerzas que inducen la agregación.

Así las interacciones de tipo π - π , generalmente se ven favorecidas por la introducción de grupos fuertemente electroattractores a las plataformas aromáticas, ya que la retirada de carga que producen en el sistema aromático disminuye la repulsión electrostática entre núcleos aromáticos que se aproximan.⁸⁴ El efecto de este tipo de sustituyentes sobre las interacciones de carácter CH- π muestra la tendencia contraria, ya que se ven favorecidas al aumentar la riqueza electrónica del aceptor π .⁸⁶ Con el fin de confirmar las observaciones hechas previamente en las propiedades de agregación de los derivados de truxeno y comprender la extensión de la influencia de las fuerzas que dirigen la agregación en disolución de estas moléculas, se lleva a cabo la síntesis y caracterización del derivado **Tr4** (Figura 73). En este derivado las cadenas alquílicas se unen a la plataforma mediante grupos carbonilo que poseen un carácter altamente atractor de electrones.

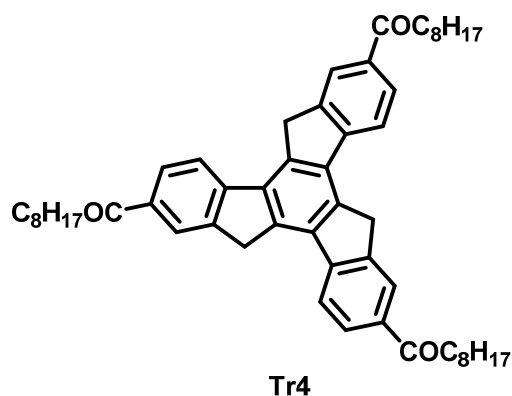


Figura 73: Estructura del derivado **Tr4**.

1.6.1 Espectroscopia de UV-Visible y de Fluorescencia

Inicialmente se realiza un estudio de las propiedades electrónicas de este material. Con el fin de determinar la influencia del conector carbonilo en las posiciones 2,7,12 de la plataforma de truxeno en las propiedades ópticas se lleva a cabo su caracterización por espectroscopia visible. Para facilitar la racionalización de los datos obtenidos se lleva a cabo la comparación del derivado **Tr4** con los derivados **Tr1-3**,

sustituídos en las posiciones 2,7,12 que poseen conectores que no presentan un carácter electrónico fuerte.

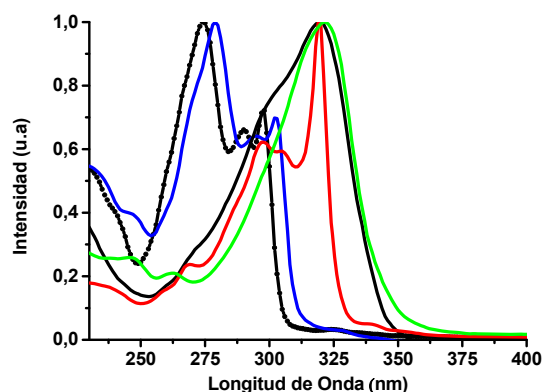


Figura 74: Espectros de UV-Visible de los derivados **Tr1** (negro), **Tr2** (rojo), **Tr3** (azul) y **Tr4** (verde). Se ha añadido el espectro de UV-Visible del Truxeno (línea discontinua) como referencia.

La introducción de los grupos carbonilo como conectores en la plataforma de truxeno produce un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción del derivado **Tr4** ($\lambda_{\text{max}} = 321\text{nm}$) de casi 50 nm respecto de la molécula de truxeno sin funcionalizar ($\lambda_{\text{max}} = 274\text{nm}$) (Figura 72). Este fuerte desplazamiento se debe a la estabilización que produce la presencia del conector fuertemente electroatrayente en los orbitales frontera de la molécula. No se observan diferencias significativas entre el máximo de absorción de los derivados **Tr1** y **Tr2**, que contienen un conector conjugado, y el del derivado **Tr4**.

Sin embargo la influencia del fuerte carácter electroceptor del conector se observa claramente cuando se registra el espectro de fluorescencia del derivado **Tr4** y se compara con el resto de derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12 (Figura 75).

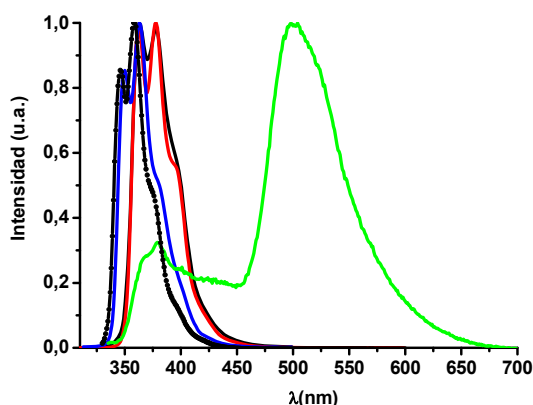


Figura 75: Espectros de Fluorescencia de los derivados **Tr1** (negro), **Tr2** (rojo), **Tr3** (azul) y **Tr4** (verde) en DCM a una concentración de $1 \cdot 10^{-5}$ M. Se ha añadido el espectro de fluorescencia del Truxeno (línea discontinua) como referencia.

Mientras que la emisión de los derivados **Tr1-3**, así como la del truxeno sin funcionalizar tienen una única banda por debajo de 400 nm perteneciente a la emisión de la especie monomérica de la molécula, el espectro de emisión del derivado **Tr4** presenta dos bandas, una minoritaria por debajo de 400 nm que coincide con la emisión de **Tr1** y **Tr2** ($\lambda_{\text{max}} = 379$ nm) y una banda principal centrada en 501 nm que correspondería a la emisión del excímero. La aparición de esta banda a 500 nm implica una gran diferencia en las propiedades de emisión, ya que como se ha comentado anteriormente, no era posible observar la presencia de esta banda como banda de emisión principal en disolución del resto de derivados 2,7,12. Aparentemente la presencia de los conectores carbonilo favorece significativamente la formación de agregados en estado excitado.

1.6.2 Agregación en disolución

Se ha estudiado la agregación en disolución del derivado **Tr4**, mediante un estudio de ^1H -RMN a diferentes concentraciones con el fin de determinar similitudes o diferencias con los derivados **Tr1-3**. El derivado **Tr4** es significativamente menos soluble que el resto de derivados sustituidos en 2,7,12, por lo que el estudio se reduce a un rango menor de concentraciones.

Se ha determinado la constante de agregación del derivado **Tr4**. Cualitativamente la tendencia a la agregación observada para el derivado **Tr4** es similar a la observada en el resto de derivados sustituidos en 2,7,12. Los protones de la zona aromática así como el CH_2 puente de la plataforma de truxeno se ven fuertemente afectados por la concentración del experimento (Figura 76), de manera que se observa

un desplazamiento a campo alto de los mismos con el incremento de la concentración del experimento. A pesar de que la tendencia de agregación observada es muy similar, la influencia del grupo carbonilo en *orto* al metileno, se traduce en una mayor desapantallamiento del protón H_c , modificando el aspecto del espectro de ^1H -RMN de este derivado, frente al del resto de derivados sustituidos en 2,7,12. De nuevo, las señales de los protones H_a y H_c , son las señales que geoméricamente se ven más afectadas por la variación de la concentración, sugiriendo el mismo tipo de geometría ya observada, en los agregados formados.

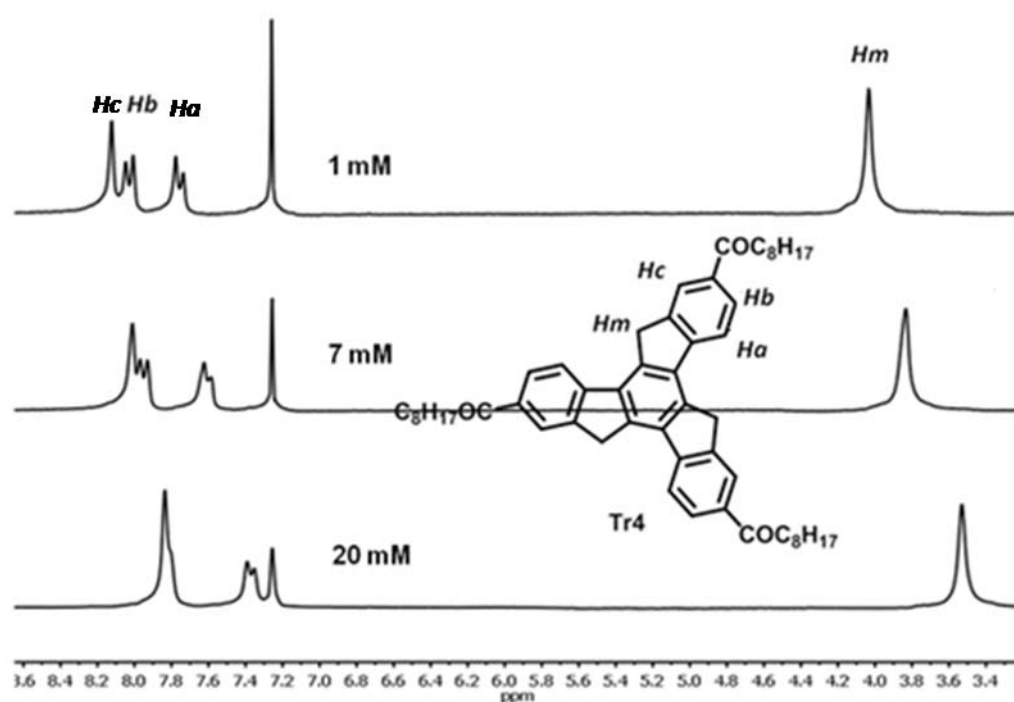


Figura 76: Estudio de ^1H -RMN a concentración variable del derivado **Tr4** utilizando CDCl_3 como disolvente.

Tabla 9:

Derivado	$K_a[\text{M}^{-1}]$	$\delta_m(\text{ppm})$	$\delta_{ag}(\text{ppm})$
Tr1	71.25 ± 6.77	7.92 ± 0.01	6.90 ± 0.02
Tr2	39.19 ± 2.71	7.86 ± 0.01	6.50 ± 0.03
Tr3	25.03 ± 2.66	7.90 ± 0.00	7.33 ± 0.02
Tr4	13.83 ± 6.68	8.07 ± 0.01	5.66 ± 0.37

* Valores calculados utilizando H_a .

Hemos determinado el valor de la constante de agregación mediante el análisis de la variación del desplazamiento químico del proton en *meta* al metileno al variar la concentración. Como puede observarse en la Tabla 9, el valor de la constante de agregación correspondiente al protón H_a del derivado **Tr4** es menor que las constantes de agregación calculadas para el resto de derivados sustituidos en 2,7,12. Como se ha mencionada anteriormente esta tendencia es opuesta a la que cabría esperar para una aproximación debida a interacciones de tipo π - π .

A la vista del resultado del cálculo de las constantes de agregación para los derivados **Tr1-4** podemos concluir que la agregación en disolución de estas moléculas está dirigida por la existencia de interacciones de tipo CH- π , ya que la adición de grupos electroaceptores a la estructura de la molécula hace que la constante de agregación de derivado **Tr4** disminuya respecto del resto de derivados.

Debido a la elevada insolubilidad del derivado **Tr4**, no ha sido posible realizar estudios de ^1H -RMN a concentración variable polarizando el medio con no-solventes, sin embargo, se ha realizado un estudio de microscopia SEM de **Tr4** utilizando diferentes medios para comprobar cómo afecta la polaridad a la morfología de los agregados formados.

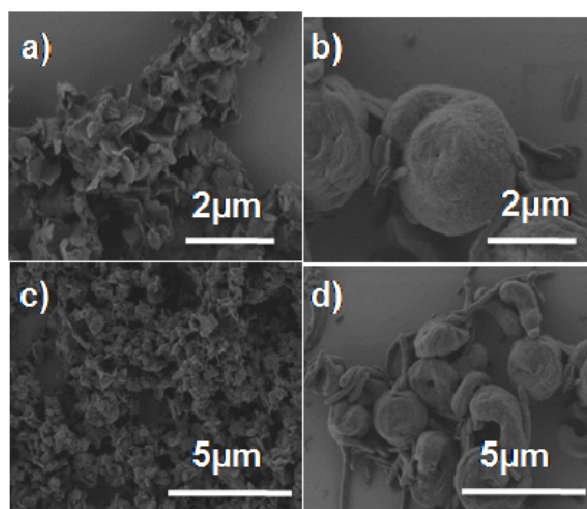


Figura 77: Imágenes de SEM del compuesto **Tr4** en (a y c) DCM / acetona (66:33) y (b y d) DCM/metanol (63:37).

Como puede observarse en la Figura 77, la adición tanto de acetona como de metanol a disoluciones de concentración 4 mM en diclorometano previamente preparadas del derivado **Tr4**, da como resultado la formación de láminas, en el caso de la acetona (Figura 77 a) y de lo que pueden considerarse vesículas formadas por láminas en el caso del metanol (Figura 77b). Una vez más se observa una diferencia de

comportamiento con el resto de derivados sustituidos en 2,7,12, que forman fibras bien definidas por adición de acetona, así como vesículas esféricas por adición de metanol.

Con el fin de arrojar mayor información acerca de como las moléculas, se lleva a cabo un estudio de DRX de polvo del derivado **Tr4** en los diferentes medios estudiados (Figura 78).

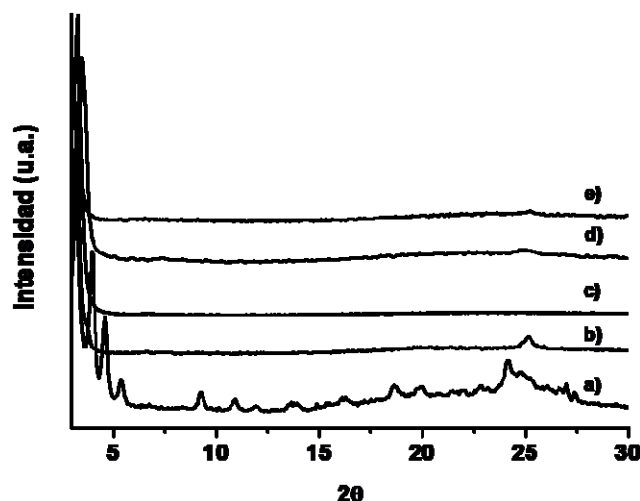


Figura 78: Patrón de DRX del derivado **Tr4** como a) virgen, b), DCM / metanol (72:28) c) DCM / Hexano (33:66), d) DCM / acetona (33:66) y e) DCM.

La inducción de agregados generada por la presencia de no-solventes de diferente naturaleza, altera el empaquetamiento molecular generando estructuras de tipo columnar que parecen estar muy orientadas. Los difractogramas de dichas estructuras se caracterizan por un pico intenso en la región de ángulos bajos situado a $2\theta = 3.33^\circ$ (adición hexano), y $2\theta = 3.28^\circ$ (adición de metanol o acetona). Además es posible observar para todos los casos descritos un pico de apilamiento molecular situado en la región de altos ángulos a $2\theta = 25.2^\circ$, correspondiente a una distancia 3.53 Å, distancia típica de apilamiento π - π . Este pico es especialmente intenso en el difractograma recogido para los agregados formados por adición de un 28% de metanol. El apilamiento molecular periódico nos indica un alto orden dentro de las columnas formadas por **Tr4**, este orden es fundamental para obtener buenos resultados en futuras aplicaciones electrónicas, de manera que exploramos la posibilidad de mejorar este empaquetamiento por adición de diferentes cantidades de metanol.

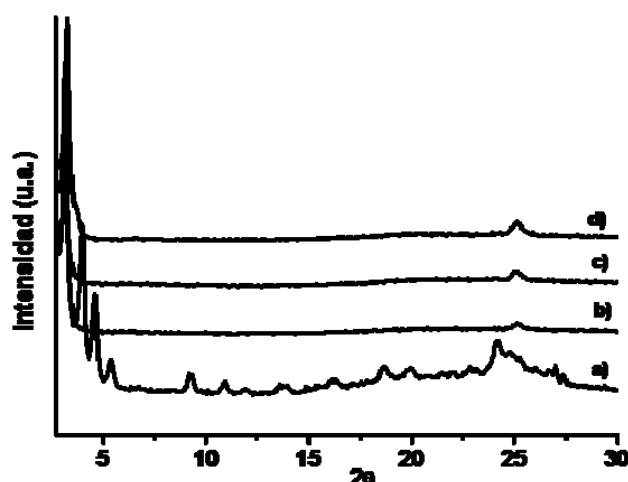


Figura 79: Patrón de DRX de **Tr4** como a) virgen, b) 28% metanol, c) 38% de metanol y d) 50% de metanol.

Se puede observar que una cantidad creciente de metanol en la muestra (Figura 79) induce que el pico debido al apilamiento molecular se haga cada vez más intenso, manteniéndose en todos los casos la organización de tipo columnar hexagonal observada inicialmente para la adición de un 28% de metanol $2\theta = 3.28^\circ$ (26.90 Å).

Los resultados encontrados para el derivado **Tr4** difieren de los encontrados anteriormente para los derivados **Tr1-3**, ya que como se discutió previamente la adición de disolventes polares como la acetona o el metanol no variaban el empaquetamiento de las moléculas, aunque disminuían ligeramente la cristalinidad de las muestras.

1.7.3 Estudio térmico mediante MOP

Al igual que se realizó sobre el resto de derivados, se van a estudiar las posibles propiedades mesomórficas del derivado **Tr4** mediante el tratamiento térmico adecuado y con ayuda de un microscopio óptico con polarizadores cruzados, con el fin de determinar la existencia de posibles mesofases en el rango de temperatura estudiado.

Los resultados extraídos del estudio térmico del derivado **Tr4** son semejantes a los obtenidos para el resto de derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12. En este caso los procesos de fusión y cristalización tienen una histéresis importante observándose una convivencia de microcristales y líquido a temperaturas cercanas al paso a líquido isotrópico del compuesto (240°C).

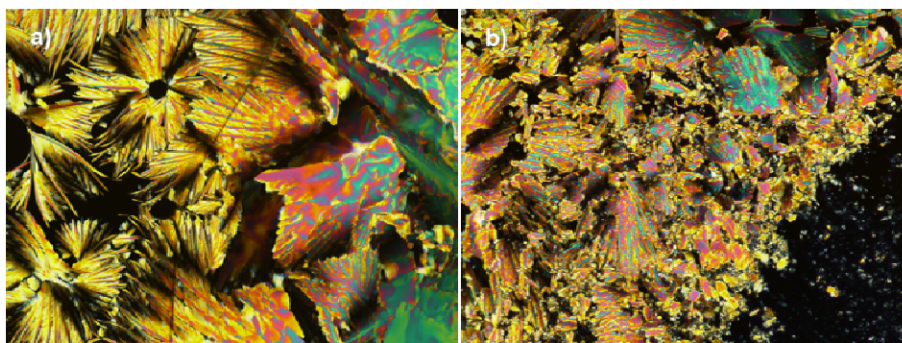


Figura 80: Texturas encontradas en el microscopio utilizando el polarizador en la segunda rampa de enfriamiento del derivado **Tr4** a) sin aplastar y b) aplastado.

Al aplastar el producto a 204 °C observamos que se produce la rotura de la estructura observada previamente, además no es posible observar cómo se reproduce la textura inicial tras el aplastamiento, aunque a esta temperatura se ha observado convivencia de líquido y sólido en la muestra.

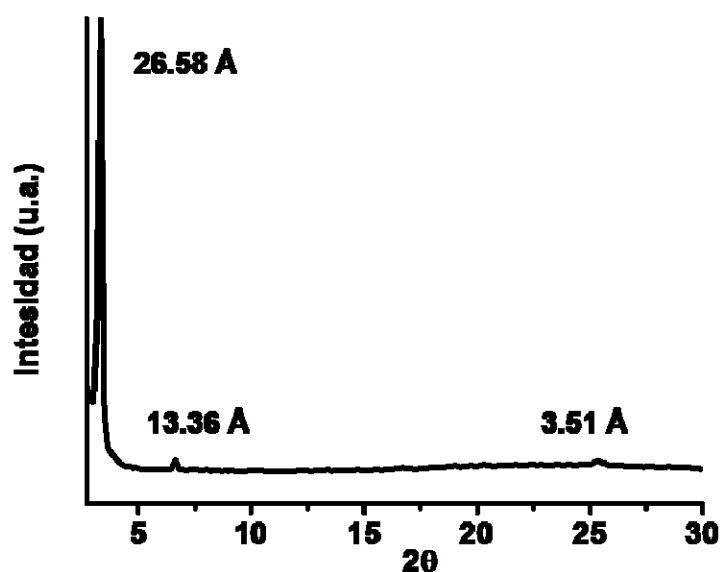


Figura 81: Patrón de DRX de **Tr4** tratado térmicamente.

Hemos investigado la posibilidad de inducir la organización mediante tratamiento térmico (Figura 81). Tras el tratamiento térmico el derivado **Tr4**, presenta un patrón de DRX ordenado en una estructura columnar en la que es posible observar los picos de difracción en la región de ángulos bajos de $2\theta = 3.32^\circ$, 6.61° , correspondientes a un ratio 1:2 típicas de organizaciones laminares y que corresponden con los planos (100) y (200) del espacio recíproco. Además es posible encontrar un pico a $2\theta = 25.36^\circ$, correspondiente a un espaciado de 3.51 Å, distancia típica de apilamiento molecular de

tipo π , y que coincide con la distancia de apilamiento observada para este mismo derivado en presencia de disolventes polares (3.53 Å). Los resultados obtenidos para este derivado son muy interesantes, ya que se ha demostrado que es posible obtener estructuras con un elevado grado de orden tratando térmicamente este compuesto.

1.7 Derivatización de la plataforma

Hasta el momento se ha realizado un estudio sistemático de distintos derivados del truxeno funcionalizados con cadenas alquílicas periféricas, intentando profundizar acerca de la influencia que ejercen los distintos conectores utilizados para unir las cadenas alquílicas al núcleo central, tanto en las propiedades electrónicas como de agregación en disolución de los derivados de truxeno sintetizados. Además de estudiar la importancia de la posición relativa en la que se unen estas cadenas a la plataforma aromática. Asimismo se ha intentado estudiar la naturaleza de las fuerzas que dirigen la autoorganización de estas moléculas. En particular la influencia de la naturaleza electrónica de los conectores en el proceso de asociación apuntan a una importante participación de interacciones CH- π en el proceso de agregación involucrado los tres grupos metileno puente del truxeno. Con el fin de ahondar en este estudio se han funcionalizado las posiciones 5,10,15 con grupos metilo, bloqueando así su participación en los procesos de agregación.

El impedimento estérico que introducen los grupos metilo puede verse claramente en las estructuras cristalinas de **M1**, **M2** y **M2'** cuyas estructuras han podido ser resuelta mediante análisis de difracción de rayos X de monocristal (Figura 82). Los monocristales se obtuvieron por evaporación lenta del disolvente de disoluciones de los correspondientes compuestos en mezclas de CHCl_3 : DMSO. **M1**, **M2** y **M2'** cristalizan en los grupos espaciales $P2_1/n$, $Pna2_1$ y R-3 respectivamente.

La Figura 82 muestra los diagramas ORTEP que ilustran las estructuras moleculares de **M1** (Figura 82a), **M2** (Figura 82b) y **M2'** (Figura 82c). En la estructura de esta última se observan dos moléculas cristalográficamente independientes y que se diferencian entre sí en la mayor o menor distorsión de la planaridad que presenta la plataforma de truxeno.

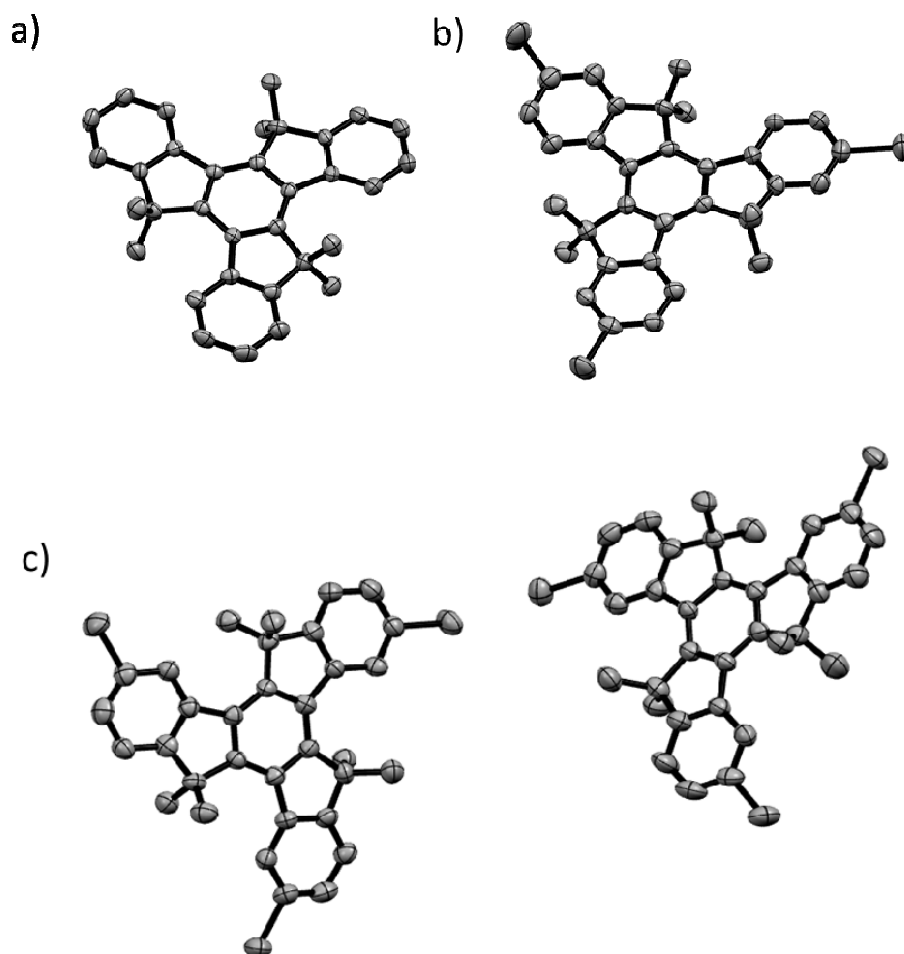


Figura 82: Diagrama ORTEP de las estructuras a) **M1**, b) **M2** y c) **M2'**.

Las tres moléculas cristalizan en forma de prismas, sin ofrecer indicios de que exista ninguna dirección preferente de crecimiento (Figura 83).

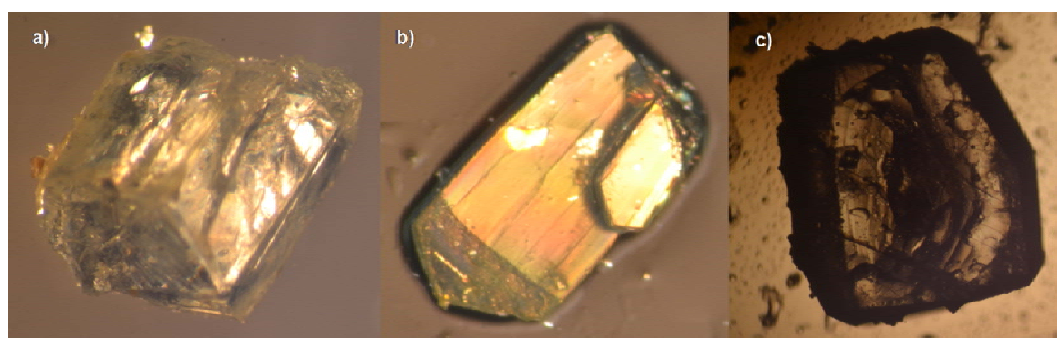


Figura 83: Fotografías de los cristales obtenidos para a) **M1**, b) **M2** y c) **M2'**.

Un análisis del empaquetamiento cristalino permite observar que en los tres casos las moléculas se organizan formando una red tridimensional, no observándose la

organización en columnas, debido probablemente al impedimento estérico que introducen los grupos metilo, dificultando la aproximación de las plataformas aromáticas (Figura 84).

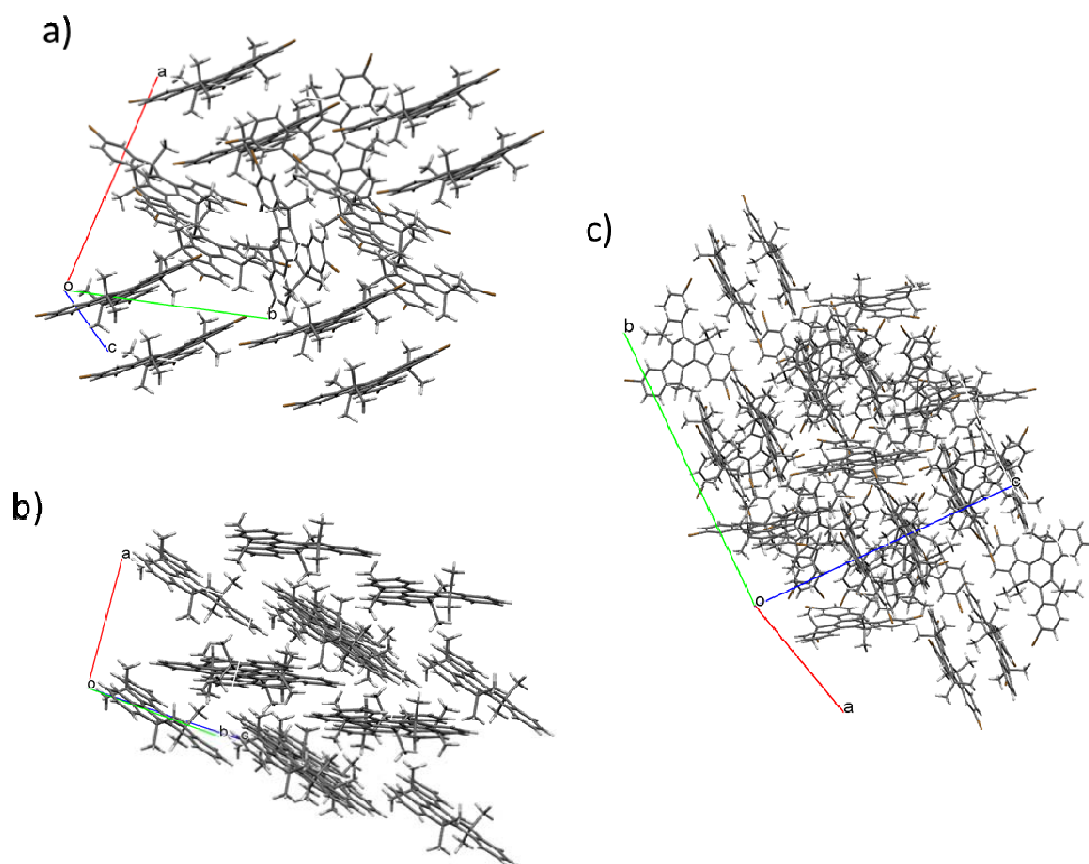


Figura 84: Vista del empaquetamiento cristalino de a) **M1**, b) **M2** y c) **M2'**.

La plataforma del truxeno no es perfectamente plana en ninguno de los tres derivados. En **M1** los tres planos que contienen los anillos periféricos forman con el plano del anillo central ángulos diedros de 3.65° , 4.39° y 1.31° respectivamente. En el derivado **M2**, tribromado en las posiciones 2,7,12, los ángulos diedros que definen la distorsión de la plataforma son 2.52° , 2.19° y 3.84° respectivamente, mientras que en derivado **M2'**, tribromado en las posiciones 3,8,13, **M2'** de las dos moléculas cristalográficamente independientes presenta unos valores para dichos ángulos diedros de 0.69° , 4.82° y 5.29° y la otra molécula, más distorsionada, presenta tres ángulos iguales, que tienen un valor de 5.69° . Curiosamente, el grado de torsión influye en como la molécula interacciona con las moléculas vecinas en el cristal. Así mientras que la molécula menos distorsionada no muestra interacciones notables con sus vecinas, la más distorsionada cristaliza formando dímeros, en los que se han observado contactos

cortos (3.08 Å) entre los tres grupos metilo de una molécula y los centroides de los tres anillos aromáticos periféricos del otro componente del dímero. Aparentemente los grupos metilo están involucrados en interacciones CH- π estabilizando la formación de estos dímeros en los que cada molécula se encuentra girada 60° respecto a su vecina (Figura 85).

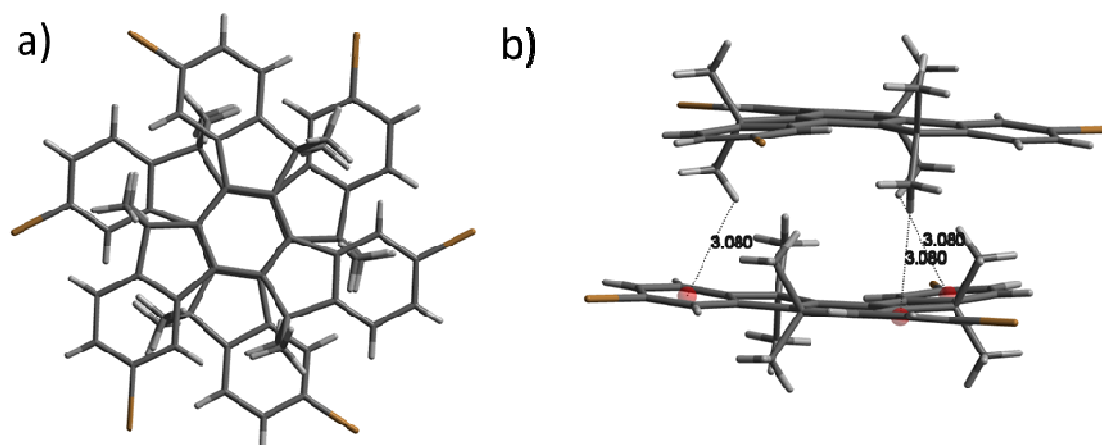


Figura 85: Vistas a) superior y b) lateral de los dímeros de **M2'**.

Considerando que los conectores fenilo son los que conducen a mayores constantes de agregación se han sintetizado los derivados hexametilados **Trm** y **Trm'** (Figura 86) y estudiado la influencia de la funcionalización de los metilenos tanto en las propiedades electrónicas como de agregación de los mismos.

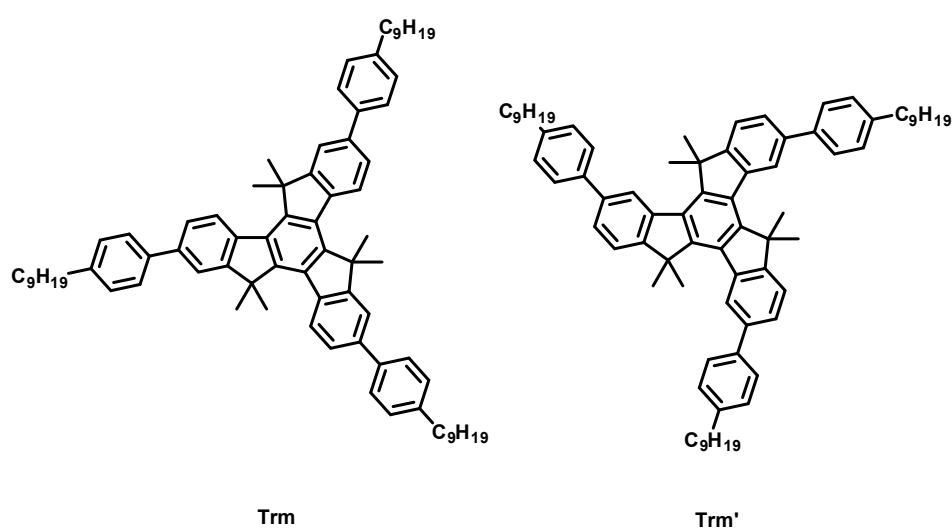


Figura 86: Estructuras de los derivados **Trm** y **Trm'**.

Un estudio inicial de los nuevos derivados sintetizados mediante espectroscopia de ^1H -RMN a distintas concentraciones utilizando CDCl_3 como disolvente, permite observar que el desplazamiento químico de las señales no se ven afectadas por la variación de la concentración, confirmando que la introducción de los grupos metilo en las posiciones metilenicas de la plataforma rompe la agregación en disolución de estos derivados.

1.7.1 Caracterización de las propiedades ópticas y electrónicas

Inicialmente se ha realizado un estudio de las propiedades ópticas (UV-Vis y fluorescencia) y redox de los derivados **Trm** y **Trm'** con el fin de determinar como afecta la hexa metilación de la plataforma en dichas propiedades.

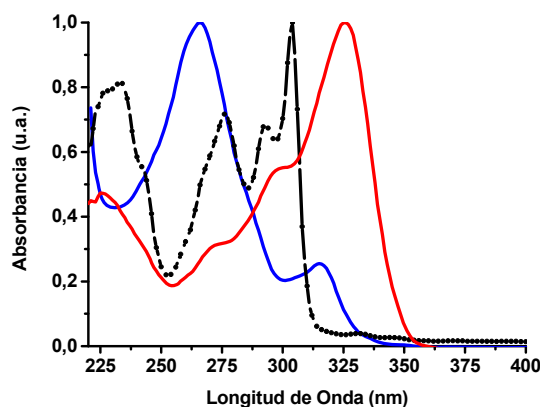


Figura 87: Espectros de UV-Visible de **M1** (negro), **Trm** (rojo) y **Trm'** (azul).

Tal como se observó anteriormente la sustitución en las posiciones 2,7,12 de la plataforma produce un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción de **Trm** frente a **M1**, como se había observado previamente para **Tr1** y la sustitución en las posiciones 3,8,13 produce un desplazamiento hipsocrómico del máximo de absorción de **Trm'**, al igual que ocurría con **Tr1'**. Se confirma por tanto el hecho de que la posición de los sustituyentes en la periferia del núcleo afecta de manera crítica a las propiedades electrónicas de la molécula. De nuevo, como ya sucedía en los derivados sin alquilar, el borde de absorción óptica no se ve apenas afectado por la isomería de posición (Figura 87). Este comportamiento nos permite comprobar que los cambios derivados de la distinta la posición relativa en las propiedades ópticas de estas moléculas se deben a cambios intrínsecos en las moléculas y no a procesos de agregación.

Se han registrado igualmente los espectros de fluorescencia de los derivados hexametilados **Trm** y **Trm'**, utilizando como longitudes de onda de excitación la longitud de onda del máximo de absorción.

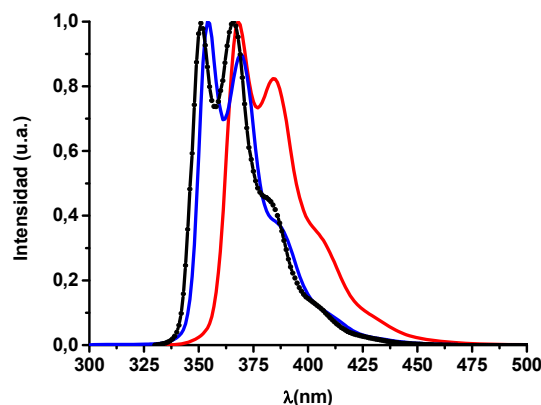


Figura 88: Espectros de fluorescencia de los derivados **Trm** (rojo) y **Trm'** (azul), se ha añadido el espectro de emisión del derivado **M1** (línea discontinua) como referencia, en DCM a una concentración de $1 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

En ambas moléculas se produce un desplazamiento del máximo de emisión hacia el rojo respecto del derivado **M1**. La tendencia observada en el espectro de emisión de **Trm** y **Trm'** (Figura 88) es la misma observada previamente para los derivados no metilados **Tr1** y **Tr1'**, siendo el derivado **Tr1**, sustituido en las posiciones 2,7,12, el que sufre un mayor desplazamiento.

Tabla 10:

Plataforma	Derivado	$\lambda_{\text{max,abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{max,em}}(\text{nm})$	ϕ	Desp.Stokes
Tr	Tr1	319	378	0.33	59
	Tr1'	265	360	0.04	95
M1	Trm	326	368	0.76	42
	Trm'	265	354	0.68	89

La concentración de todas las medidas es $1 \cdot 10^{-5} \text{M}$ en DCM.

En la Tabla 10 se puede observar claramente la tendencia general de los derivados sustituidos en 2,7,12 a desplazarse hacia el rojo respecto de los derivados 3,8,13 tanto en absorción como en emisión. Además destaca el gran aumento producido en los valores de rendimiento cuántico de fluorescencia de los derivados hexametilados respecto de sus homólogos sin metilar. Una vez más el derivado sustituidos en las

posiciones 2,7,12 presenta un rendimiento cuántico de fluorescencia mayor que el del derivado 3,8,13 sustituido.

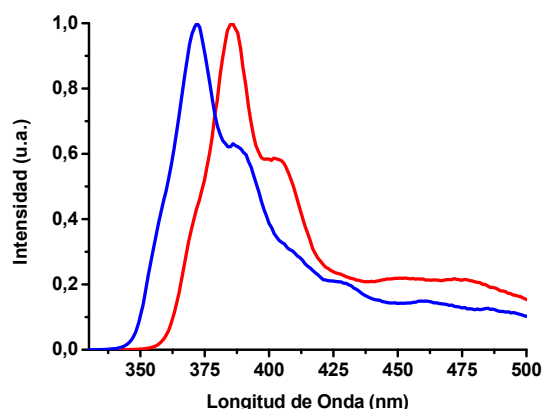


Figura 89: Espectros de emisión en sólido de los derivados **Trm** (rojo) y **Trm'** (azul).

La emisión de estos derivados en estado sólido se desplaza alrededor de 20 nm respecto de la emisión registrada en disolución. Una vez más el derivado sustituido en las posiciones 2,7,12, **Trm**, se encuentra más desplazado hacia el rojo (14 nm) que el derivado sustituido en las posiciones 3,8,13, **Trm'** (Figura 89).

Al contrario de lo que sucedía con los derivados homólogos sin metilar **Tr1** y **Tr1'**, la emisión en sólido de los derivados **Trm** y **Trm'** está gobernada por la emisión de la especie monomérica, no observándose formación de excímero en los espectros obtenidos. Esta observación va en la misma dirección que la inexistencia de agregación en disolución por parte de estos derivados, ya que la introducción de seis grupos metilo en las posiciones 5,10,15 de la plataforma parece impedir el acercamiento de las plataformas y por tanto la formación de agregados por interacción de las mismas, también en estado excitado.

Con fin de conocer el potencial de oxidación de estos nuevos derivados, se lleva a cabo la voltametría cíclica de los mismos en condiciones equivalentes a las realizadas para los derivados sin metilar.

El potencial de oxidación para el derivado **Trm** es de 1.34 V y el del derivado **Trm'** de 1.52 V. A diferencia de lo que sucedía con **Tr1** y **Tr1'**, las voltametrías cíclicas de estos derivados presentan un única onda de oxidación de carácter “cuasi” reversible, en lugar de las ondas de oxidación irreversibles encontradas para los derivados homólogos sin metilar (Figura 90). La metilación de la plataforma facilita la oxidación de estos derivados y estabiliza las especies formadas.

Como se ha explicado anteriormente, asumiendo que la primera onda de oxidación que observamos en la voltametría cíclica corresponde a arrancar un electrón del orbital HOMO, podemos calcular la energía de este orbital mediante la ecuación 1. Además conocidos los valores del borde de absorción óptica para los dos derivados se puede calcular igualmente la diferencia de energía entre el orbital HOMO y LUMO. El cálculo de la energía del orbital LUMO se hace por diferencia del valor de energía calculado para el orbital HOMO y la diferencia energética encontrada entre ambos orbitales estimada a partir del borde de absorción óptica.

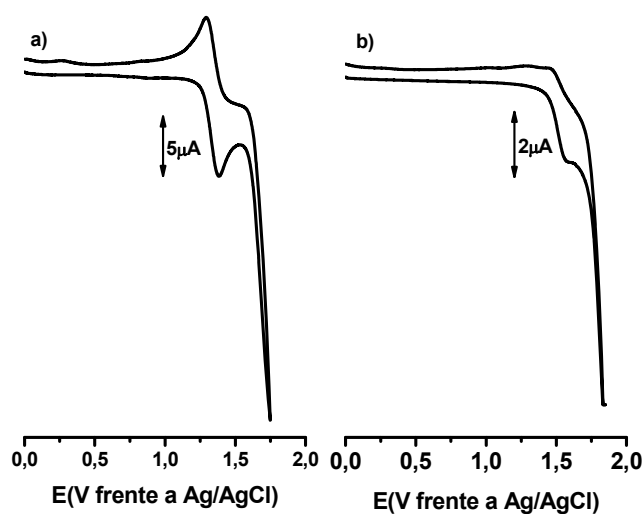


Figura 90: Voltametría cíclica de los derivados a) **Trm** y b) **Trm'**. Las medidas de CV se han realizado utilizando DCM como disolvente, un electrodo Ag/Ag^+ de referencia y un electrodo de trabajo y un contra-electrodo ambos de platino y con una velocidad de medida de 100 mV/s.

Tabla 11:

Plataforma	Derivado	$E_{\text{ox}}(\text{V})$	$E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	$E_{\text{Gap}}(\text{eV})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$
Tr	Tr1	1.15	-5.55	3.38	-2.17
	Tr1'	1.40	-5.80	3.75	-2.05
M1	Trm	1.34	-6.09	3.45	-2.64
	Trm'	1.52	-6.24	3.60	-2.64

En la Tabla 11 se recogen los valores de potencial de oxidación, así como las energías correspondientes a los orbitales frontera HOMO-LUMO de los derivados **Trm** y **Trm'** y **Tr1** y **Tr1'**.

1.7.2 Difracción de Rayos X

Con el fin de determinar la influencia de la hexaalquilación de la plataforma de truxeno en el empaquetamiento de las moléculas de **Trm** y **Trm'**, se llevan a cabo experimentos de DRX en polvo.

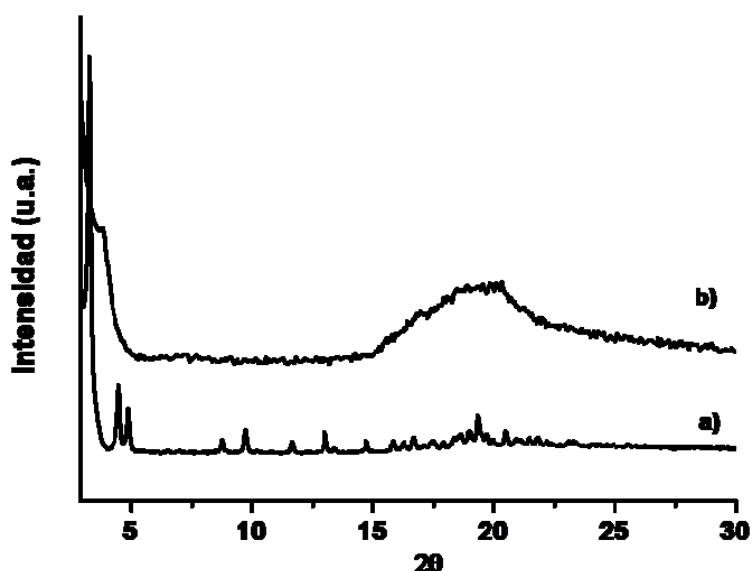


Figura 91: Patrones de DRX virgen de los derivados a) **Trm** y b) **Trm'**, se ha incluido una ampliación de la región de bajos ángulos para facilitar su comprensión.

Las diferencias en los patrones de DRX de polvo de estos derivados (Figura 91) son muy llamativas, ya que mientras que **Trm** es un sólido cristalino con organización columnar que presenta picos estrechos y bien definidos, el derivado **Trm'** es un sólido amorfo.

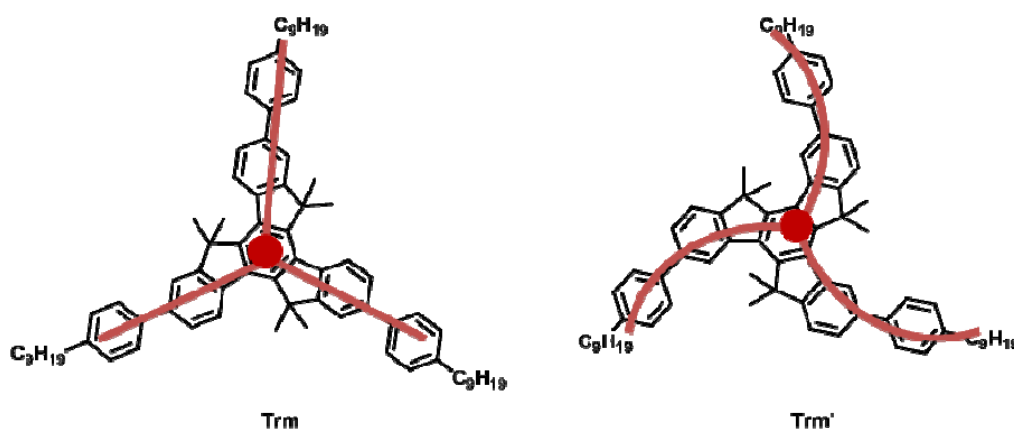


Figura 92: Forma esquematizada de los derivados **Trm** y **Trm'**.

Aparentemente el efecto ejercido por los grupos fenilo situados fuera del plano son suficientes en este caso para la formación de organizaciones columnares en los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12. La forma de la molécula (Figura 92) es crucial a la hora de determinar tanto la morfología de los agregados como el empaquetamiento (actualmente, se están realizando estudios teóricos con el fin de aclarar el origen de este comportamiento diferente). De hecho es posible obtener monocristales largos y finos de **Trm** mediante evaporación lenta de una disolución del compuesto en una mezcla $\text{CHCl}_3/\text{DMSO}$. Desafortunadamente debido al pequeño diámetro de los cristales, estos difractan poco y no se ha podido resolver la estructura mediante difracción de RX de monocristal (Figura 93). En contraste **Trm'**, produce siempre un precipitado amorfo.

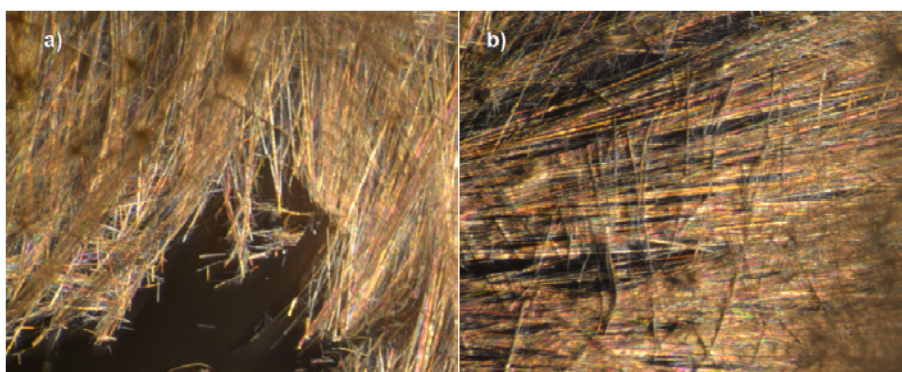


Figura 93: Fotografías de las fibras obtenidas de **Trm** en presencia de DMSO.

A la vista del resultado obtenido, se ha valorado la posibilidad de formar fibras de estos derivados polarizando una disolución de concentración 8.85 mM de **Trm** en diclorometano con acetona y MeOH con el fin de favorecer la agregación.

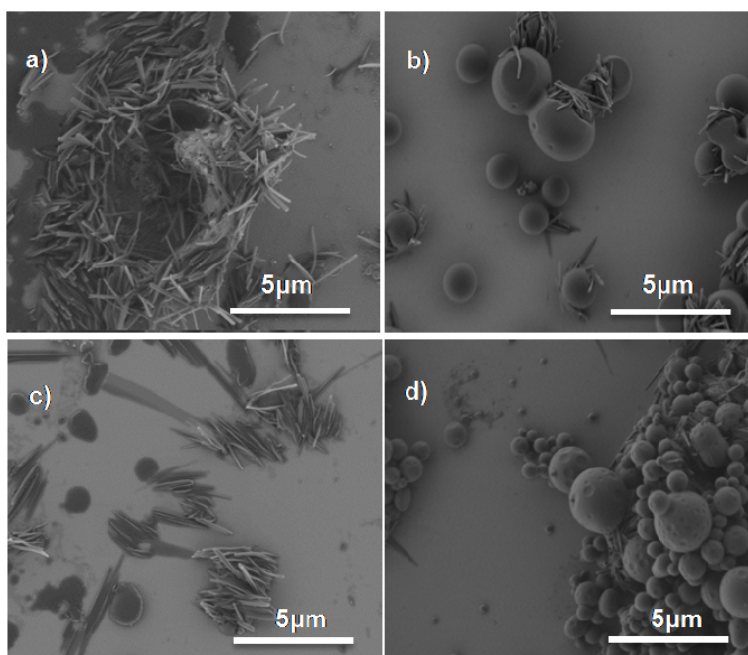


Figura 94: Imágenes de SEM de los derivados **Trm** a) DCM/ acetona (30: 70), b) DCM / acetona (15: 85), c) DCM/ metanol (30: 70) y d) DCM/ metanol (15:85).

La formación de agregados visibles al ojo como una turbidez, requiere la adición de una importante proporción de no solvente debido a la alta solubilidad de este compuesto. Los agregados formados tras la adición de un 70% tanto de metanol como de acetona se depositan sobre un sustrato de silicio y se observan en el Microscopio electrónico de barrido (Figura 94). Las imágenes obtenidas efectivamente muestran el carácter fibrilar de los agregados formados, si bien en este caso las fibras formadas son mucho más cortas que las obtenidas en análogos sin metilar **Tr1**.

Incrementando la adición de no-solvente hasta un 85% permite en este caso observar de nuevo la formación de agregados de tipo vesicular formados por fibras análogas a las observadas en acetona. Llama la atención la necesidad de adicionar una gran proporción de no solvente sobre este derivado para observar la formación de agregados, ya que para el derivado homólogo sin metilar **Tr1** la inducción de estos agregados se producía por adición de un 15% de metanol o acetona. Una vez más el origen de estas diferencias radica en la no agregación en disolución de **Trm**, que sin embargo puede ser forzada por adición de elevadas cantidades de disolventes polares, poniendo una vez más de manifiesto la importancia de los efectos solvofóbicos en los procesos de formación de agregados. En este caso los efectos solvofóbicos son menores que los observados previamente para los derivados sin metilar, a pesar de ello, es posible forzar dichos efectos para la formación de agregados.

2. Truxenona

2.1 Síntesis de derivados trisustituídos de truxenona

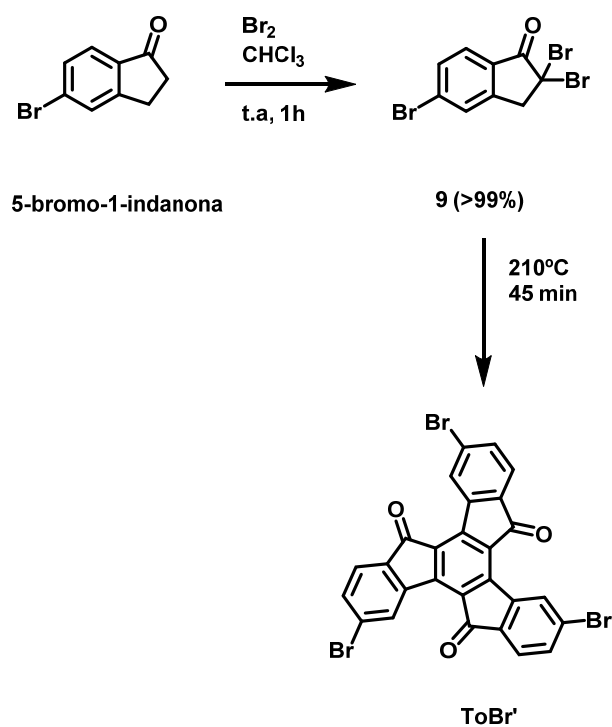
La oxidación de las posiciones 5,10,15 de la molécula de Truxeno nos proporciona la posibilidad de acceder sintéticamente a un derivado de este que presenta en su estructura tres grupos carbonilo con un fuerte carácter electroceptor, que influirán de manera crucial en sus propiedades electrónicas y de autoorganización en disolución. Este derivado es conocido como Truxenona (**To**). La presencia de los grupos carbonilo sobre la plataforma aromática nos proporcionan tres puntos adicionales de derivatización de la estructura respecto del Truxeno.

De manera análoga al trabajo realizado sobre el núcleo de Truxeno, se introducen cadenas alquílicas largas en la periferia de la plataforma de Truxenona a través de conectores de diferente naturaleza, con el fin de determinar la influencia de dichos conectores así como de su posición relativa sobre la plataforma, en las propiedades electrónicas y de agregación de las moléculas sintetizadas.

Además gracias a los grupos carbonilos presentes en la plataforma se llevará a cabo la introducción de grupos insaturados con elevado carácter electroceptor en estas posiciones para determinar qué efecto producen sobre las propiedades electrónicas y de agregación de las moléculas.

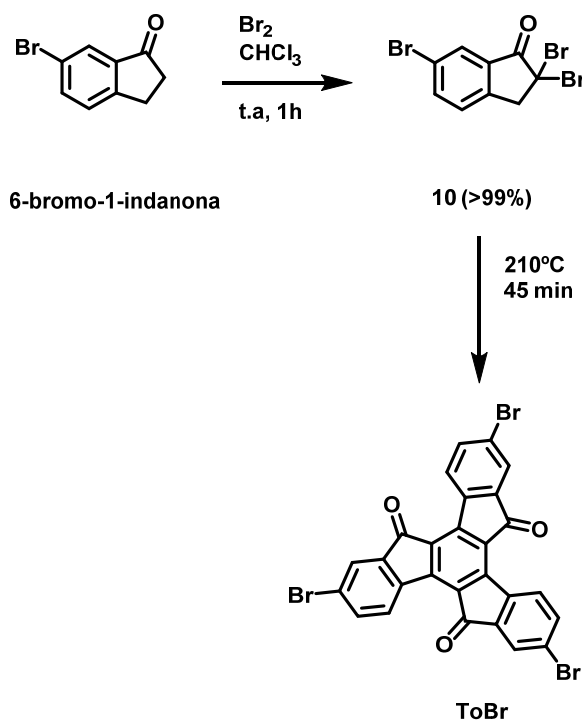
Las diferentes rutas sintéticas para la obtención de truxenona, se detallaron en el apartado correspondiente de la introducción general. Con el fin de derivatizar la periferia de la plataforma, accedemos sintéticamente a los derivados de estudio mediante reacciones de Suzuki o Sonogashira sobre los derivados isómeros **ToBr** y **ToBr'** que presentan una triple sustitución de bromo en la periferia de la Truxenona en las posiciones 2,7,12 y 3,8,13 respectivamente.

Por bromación electrófila aromática con bromo de la 5-bromo-1-indanona se obtiene el producto **9** que presenta dos bromos gemianles en la posición α al grupo carbonilo que por posterior tratamiento con calefacción da lugar a la formación del derivado tribromado de truxenona en las posiciones 3,8,13, **ToBr'** (Esquema 12).²³



Esquema12: Síntesis del derivado **ToBr'**.

Por analogía con este procedimiento obtenemos el derivado **ToBr** sustituido en las posiciones 2,7,12 partiendo de la 6-bromo-1-indanona (este derivado no ha sido descrito previamente en la bibliografía).

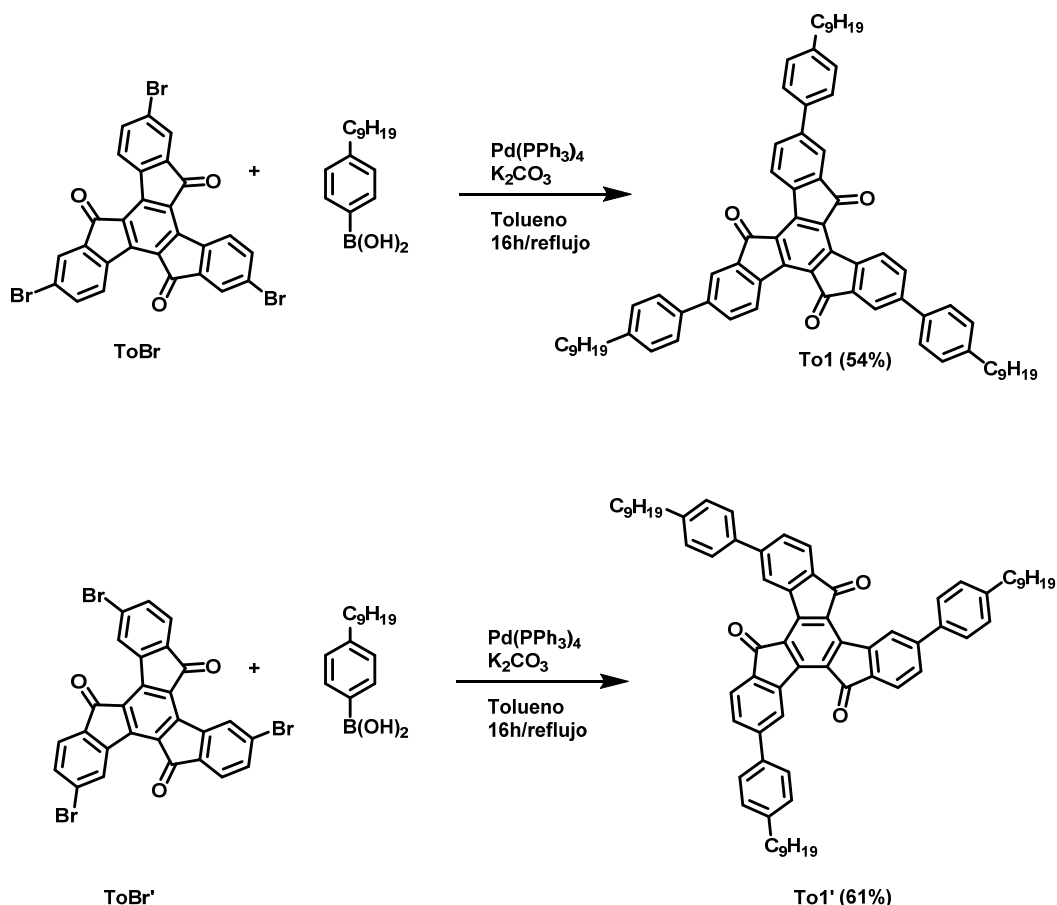


Esquema13: Síntesis del derivado **ToBr**.

Ambos derivados se obtienen con rendimiento cuantitativo y se pueden utilizar sin ninguna purificación adicional ya que debido a su elevada insolubilidad precipitan en el medio de reacción.

Utilizando las moléculas bromadas **ToBr** o **ToBr'**, y mediante reacciones de Suzuki se obtienen los derivados **To1** y **To3** y sus isómeros **To1'** y **To3'**. Estos derivados se sintetizan utilizando $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ como catalizador y K_2CO_3 (2M) como base, con los ácidos borónicos correspondientes en cada caso y a reflujo de tolueno durante 16 horas.

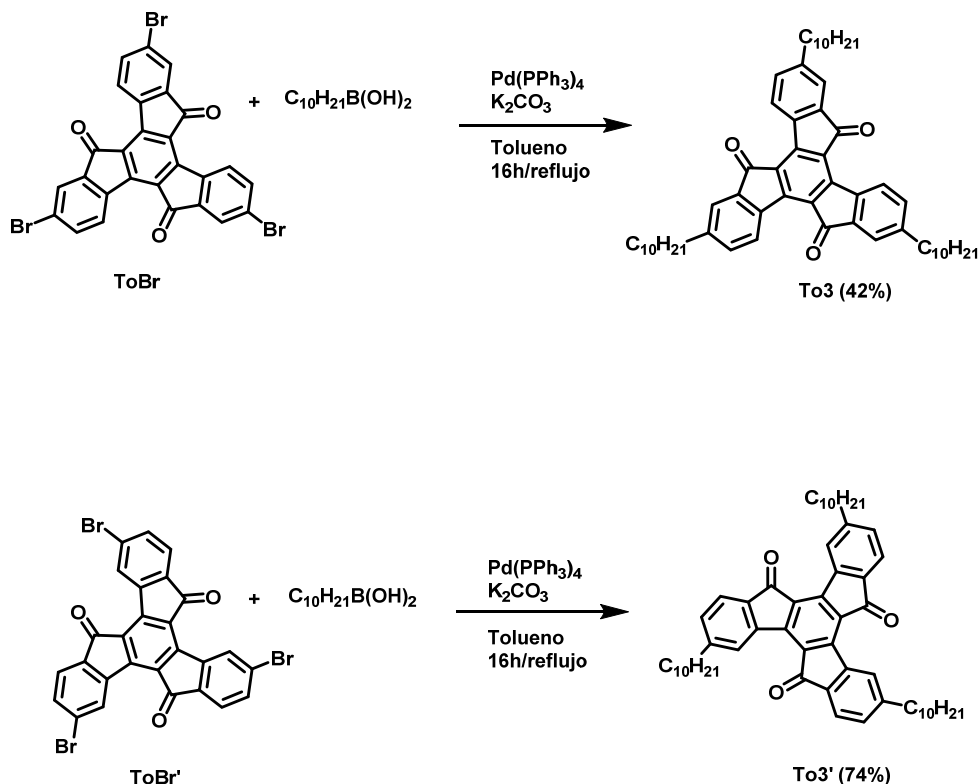
Para la síntesis de los derivados **To1** y **To1'** se utiliza el ácido 4-fenilnonilborónico obteniéndose estos derivados isómeros con unos rendimientos de 54% y 61% respectivamente (Esquema 14).



Esquema14: Esquemas de reacción para la obtención de los derivados **To1** y **To1'** a través de un acoplamiento de Suzuki.

Mediante acoplamiento cruzado de Suzuki de **ToBr** y **ToBr'** con el ácido 1-decilborónico se obtienen los derivados **To3** y **To3'**, con unos rendimientos del 42 % y el 72% respectivamente. Es de destacar el excelente rendimiento con que se obtiene **To3'**

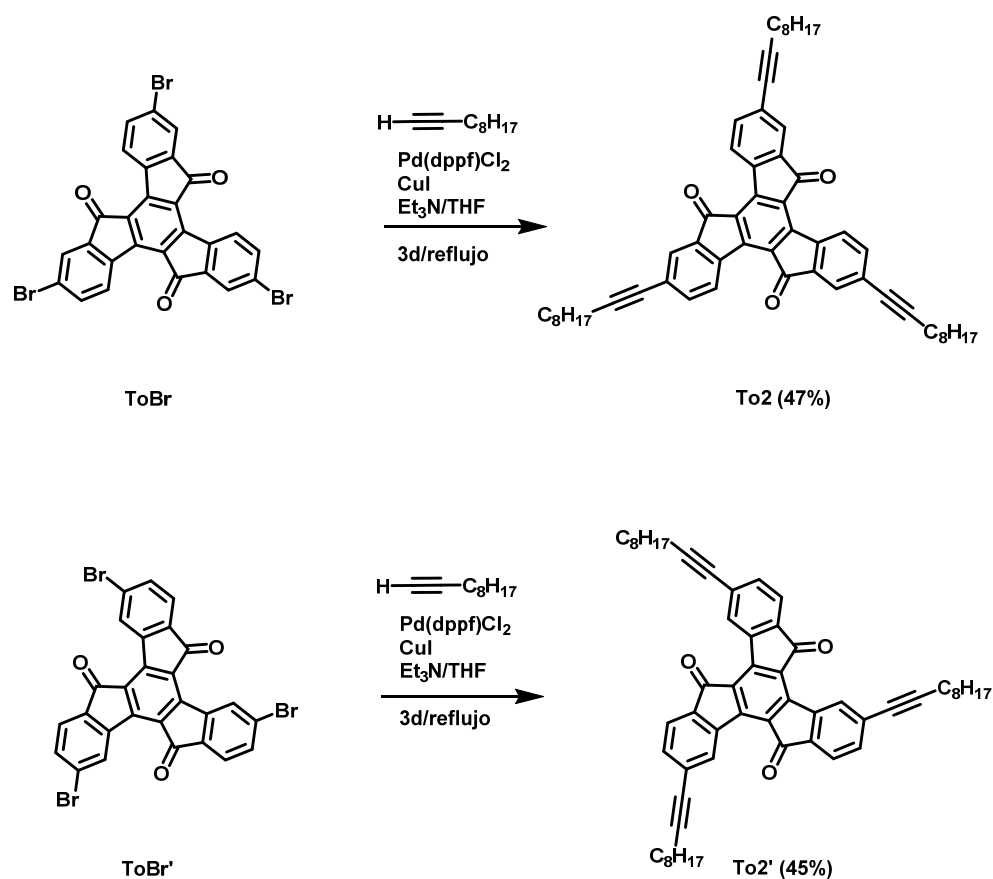
ya que los acoplamientos de tipo Suzuki están favorecidos para derivados borónicos de carácter aromático frente a derivados alquílicos. Como ya se explicó anteriormente en esta memoria, el carácter básico de los reactivos utilizados para este acoplamiento cruzado es determinante en la etapa de eliminación reductora del ciclo catalítico de esta reacción, siendo los derivados borónicos alquílicos compuestos con un débil carácter básico (Esquema 15).



Esquema15: Esquema de síntesis de los derivados isómeros **To3** y **To3'**.

Los derivados **To2** y **To2'** se sintetizan por acoplamiento de Sonogashira⁸⁰ del derivado **ToBr** o **ToBr'** con 1-decino catalizado por Pd(II) y utilizando Et_3N como base, obteniéndose los dos isómeros con rendimientos del 47% y 45% respectivamente (Esquema 16).

Una vez sintetizados todos los productos es necesario purificarlos mediante cromatografía en columna, ya que se originan muchas sales orgánicas y subproductos de reacción durante la síntesis de los mismos.



Esquema16: Reacción de acoplamiento de Sonogashira para la obtención de los derivados **To2** y **To2'**.

Al igual que sucedía para los derivados de truxeno se ha observado que todos estos derivados se agregan en disolución, ya que sus espectros de ^1H -RMN son fuertemente dependientes de la concentración. En este caso de nuevo es posible encontrar en los espectros de MALDI-TOF de estos derivados iones moleculares pertenecientes a especies diméricas.

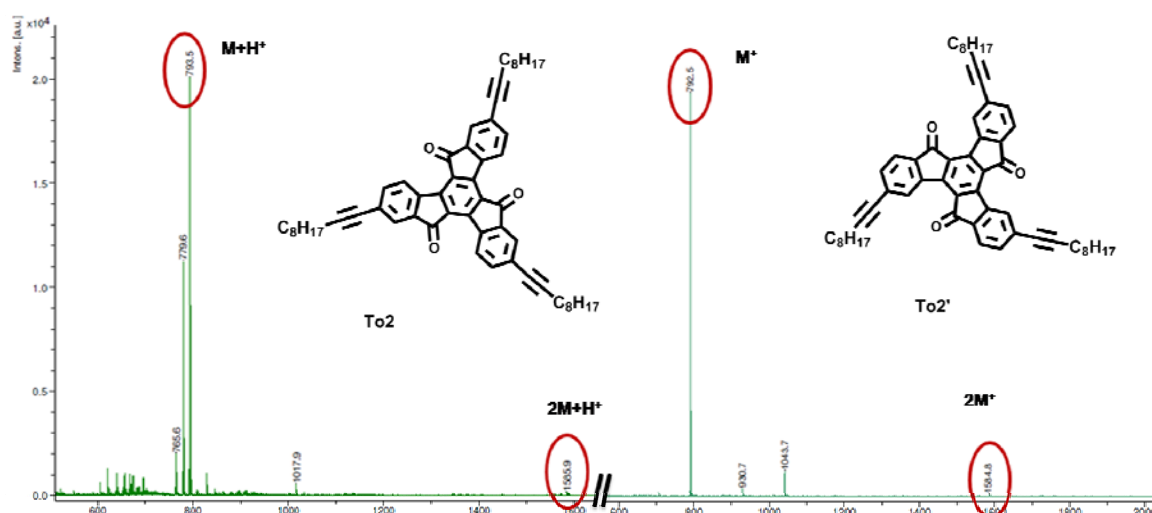
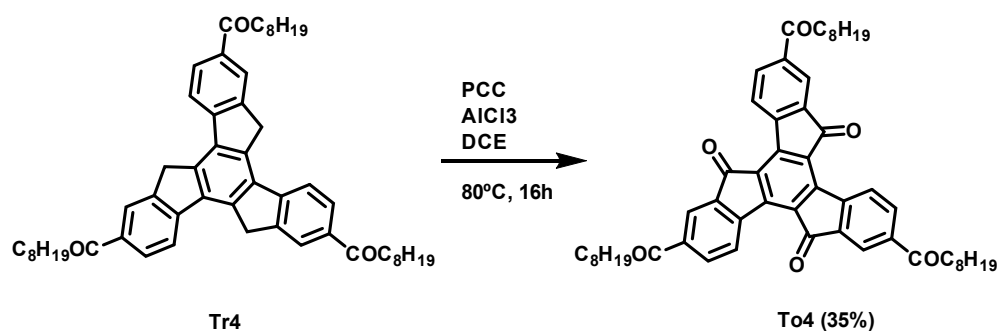


Figura 95: Espectro de masas MALDI-TOF de los derivados **To2** y **To2'** en los que se pueden apreciar el ión molecular correspondiente a la relación masa / carga (m/z) de **To2** + H^+ y **To2'** y las especies diméricas formada por dos moléculas de $2 \cdot \text{To2} + H^+$ y $2 \cdot \text{To2}'$.

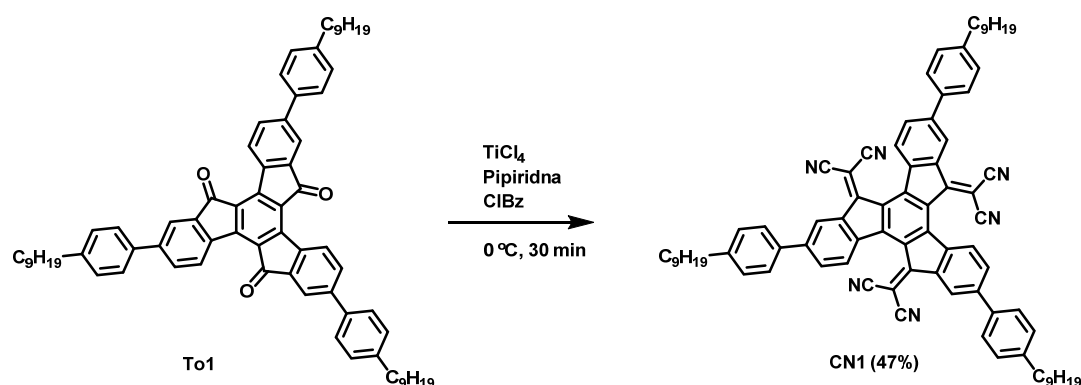
De forma paralela al estudio realizado sobre la plataforma del truxeno, se plantea la conexión de las cadenas alquílicas al núcleo central con grupos conectores con un elevado carácter electrón atrayente y su influencia en las propiedades de agregación de este tipo de compuestos con el fin de tratar de esclarecer la naturaleza de las fuerzas involucradas en la agregación.

En este sentido se sintetiza el derivado **To4** por oxidación del derivado **Tr4** con PCC y $AlCl_3$ utilizando 1,2-dicloroetano como disolvente, obteniéndose el producto con un rendimiento del 35%. Este bajo rendimiento se debe a que la reacción de oxidación no es del todo efectiva obteniéndose subproductos parcialmente oxidados que es necesario separar cuidadosamente durante la purificación. La ruta de síntesis detalla en el Esquema 17.



Esquema17: Esquema sintético del derivado **To4**.

Como se ha mencionado con anterioridad, la funcionalización de la truxenona a través de los grupos carbonilo ofrece una interesante ruta para modular las propiedades de esta plataforma. Con el fin de aumentar el carácter deficiente en electrones de esta plataforma se aborda la síntesis de los derivados **CN1** y **CN1'** funcionalizados con tres grupos dicianometileno, fuertemente aceptores de electrones. La síntesis de los nuevos compuestos se realiza utilizando como productos de partida los derivados **To1** y **To1'** mediante condensación de Knoevenagel catalizada por un ácido de Lewis (TiCl_4) en presencia de piridina (Esquema 18).



Esquema18: Esquema sintético del derivado **CN1**.

Tras la purificación en columna, el derivado **CN1** se obtiene como un sólido rojo con un 47% de rendimiento. El derivado **CN1'** se obtiene como un sólido naranja intenso con un rendimiento del 38% mediante la misma ruta sintética, partiendo de **To1'**.

No se ha encontrado dependencia de la concentración en los experimentos de ^1H -RMN de estos dos derivados.

Una vez purificados todos los derivados se caracterizaron sus propiedades estructurales, (^1H -RMN, ^{13}C -RMN, espectrometría de masas) así como sus propiedades ópticas y electrónicas (UV, fluorescencia y electroquímica).

2.2 Caracterización de las propiedades ópticas y electrónicas

Una vez más, la influencia de los conectores puede ser crítica a la hora de sintonizar las propiedades tanto de agregación como ópticas y electrónicas de las nuevas moléculas sintetizadas, de manera que se va a llevar cabo un estudio sistemático equivalente al que se hizo previamente sobre los derivados de Truxeno. De

nuevo los conectores utilizados son el grupo fenilo (**To1** y **To1'**), el grupo etinilo (**To2** y **To2'**) y el grupo metileno (**To3** y **To3'**).

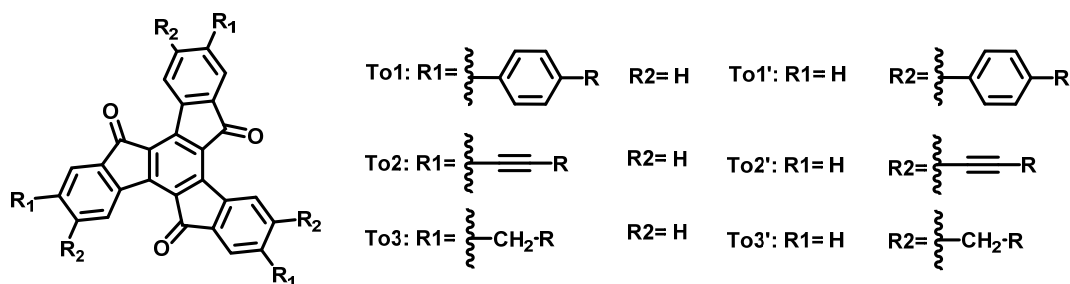


Figura 96: Estructura esquemática de los derivados de Truxenona **To1-3** y **To1'-3'**.

Inicialmente se lleva a cabo la caracterización de las propiedades de absorción UV-Visible de los derivados sintetizados.

En la Figura 97 se muestran los espectros de absorción de los derivados 2,7,12 (a) y 3,8,13 (b) realizados en disolución de DCM a una concentración de $1 \cdot 10^{-5} M$. A efectos comparativos se ha añadido el espectro de absorción de **To** para facilitar el estudio UV-Visible de los derivados mostrados.

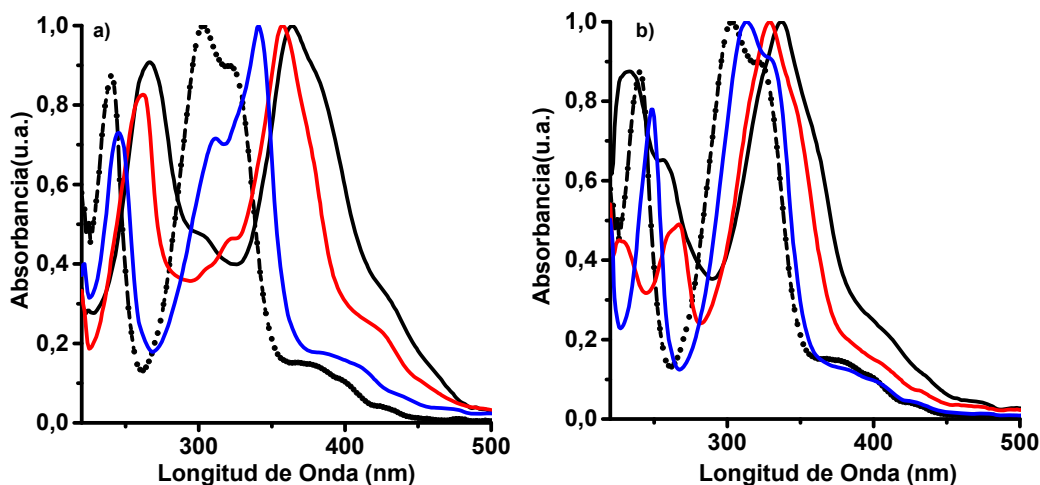


Figura 97: Espectro de Absorción UV-Vis de a) derivados 2,7,12 y b) derivados 3,8,13. La Absorción de **To** (línea discontinua) se ha añadido como referencia, **To1** (negro), **To2** (rojo) y **To3** (azul), los isómeros equivalentes se representan siguiendo el mismo código de colores en la figura b).

Los espectros de absorción tanto de la Truxenona (**To**) como de sus derivados funcionalizados en la periferia, presentan dos bandas de absorción, correspondientes a las transiciones $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$ respectivamente. Estos máximos de absorción son

equivalentes a los observados en la fluorenona, compuesto ampliamente estudiado por sus interesantes propiedades ópticas y que presenta una estructura análoga a la de la truxenona, pudiendo entenderse esta última como la unión de tres unidades de fluorenona.⁸⁹

En la Tabla 12 se recogen los valores de longitud de onda máxima y coeficiente de absorción molar para los diferentes derivados:

Tabla 12:

Conector	Derivado	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon (\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1})$
Fenil	To1	363	79160
	To1'	337	76280
Decinil	To2	357	140134
	To2'	329	69780
Decil	To3	341	90426
	To3'	313	75333

La concentración utilizada para la caracterización de los derivados por UV-Vis en disolución es de $1 \cdot 10^{-5}\text{M}$ para todos los derivados en DCM.

A la vista de los resultados de la tabla se puede extraer como conclusión que la posición relativa de los sustituyentes sobre la plataforma de truxenona determina de manera crucial las propiedades de absorción de la molécula, desplazando el máximo de absorción de los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12 hasta 30 nm respecto de sus derivados isómeros. Cabe destacar que en estos derivados, al contrario de los que ocurría con los derivados de truxeno, la isomería de posición sobre el núcleo de truxenona no induce un cambio de comportamiento óptico, si no que la tendencia general de los dos conjuntos de isómeros es la de un desplazamiento hacia el rojo de los máximos de absorción.

Además se observa una influencia clara del conector utilizado en el desplazamiento del máximo de absorción de los materiales sintetizados frente a la molécula de truxenona ($\lambda_{\max}=302 \text{ nm}$), siendo este desplazamiento significativo para todos los derivados **To1** (62 nm), **To2** (55nm) y **To3** (40 nm). Este fuerte desplazamiento hacia el rojo se debe probablemente al aumento de conjugación efectiva que introducen los conectores fenil y decinil en la estructura final del material. El desplazamiento más moderado corresponde a la molécula **To3** ya que el conector

utilizado no introduce conjugación adicional en la molécula. Llama la atención particularmente el elevado coeficiente de absortividad molar que presenta el derivado **To2**.

La introducción de los mismos conectores en las posiciones 3,8,13 de la periferia de la truxenona produce un menor desplazamiento hacia el rojo del máximo de absorción respecto de los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12, siendo nuevamente el derivado que posee el conector de tipo fenilo **To1'**(35 nm) el que presenta un desplazamiento batocrómico mayor seguido por **To2'**(27 nm) y **To3'** (11 nm).

Se recogen los espectros de fluorescencia de los derivados sintetizados en disoluciones diluidas de concentración $1 \cdot 10^{-7}$ M, obteniéndose los resultados mostrados en la Figura 87.

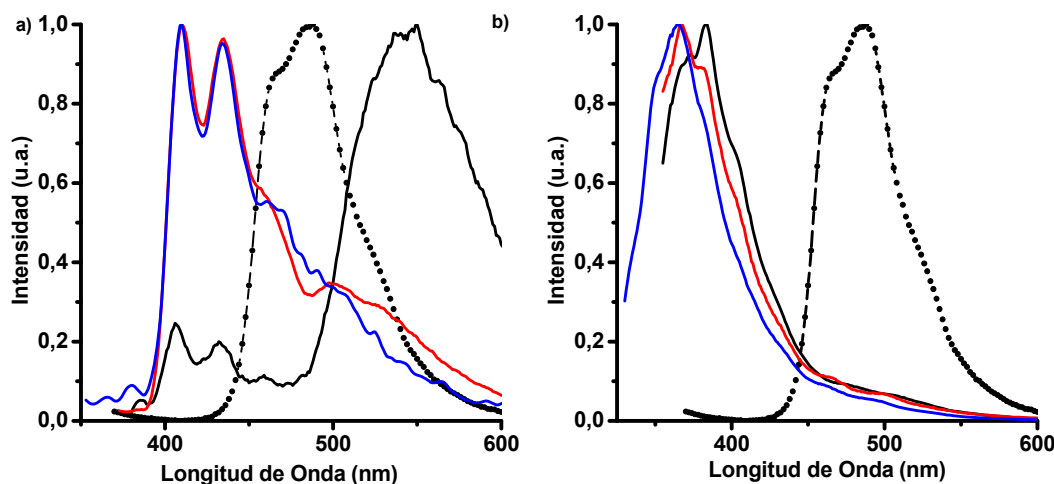


Figura 98: Espectro de emisión de fluorescencia de los derivados a) **To1-3** y b) **To1'-3'**. El color negro corresponde al derivado **To1** (**To1'**), el color rojo corresponde con el derivado **To2** (**To2'**) y color azul corresponde al derivado **To3** (**To3'**). Se ha añadido el espectro de la **To** como referencia (línea discontinua). La concentración utilizada es de $1 \cdot 10^{-7}$ M en DCM.

En la Tabla 13 se recogen los valores del máximo de absorción y emisión para cada uno de los derivados estudiados.

Tabla 13:

Conector	Derivado	$\lambda(\text{max})_{\text{Abs}}$	$\lambda(\text{max})_{\text{Em}}$
Fenil	To1	363	539
	To1'	337	383
Decinil	To2	357	410,434
	To2'	329	367
Decil	To3	341	410,434
	To3'	313	365

De manera general se puede observar un fuerte desplazamiento hipsocrómico de casi todos los derivados respecto de la truxenona, cuya banda de emisión está centrada a 486 nm, al contrario de lo que se observó previamente para los derivados de truxeno. Dentro de este comportamiento general, los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12 presentan un desplazamiento menos acusado que sus isómeros 3,8,13 sustituidos. La excepción la encontramos en el derivado **To1**, que presenta una banda centrada en 539 nm fuertemente desplazada hacia el rojo respecto de la Truxenona, junto a esta banda principal presenta otra banda de baja intensidad que coincide con la emisión de **To2** y **To3**. Este diferente comportamiento puede explicarse en base a la formación de exímeros y sugiere una mayor tendencia a agregarse en estado excitado del derivado 2,7,12 trifenilado

Con el fin de estudiar el efecto de la agregación en estado excitado de los nuevos derivados sintetizados se han registrado sus espectros de emisión a mayor concentración ($1 \cdot 10^{-5}$ M) en DCM, comprobándose que existe una fuerte dependencia del máximo de emisión de los derivados de truxenona en función de la concentración.

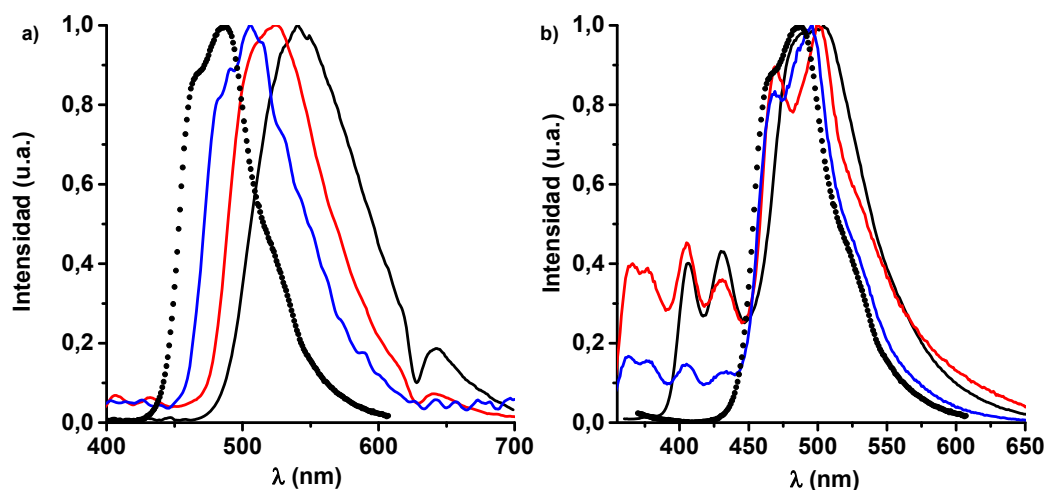


Figura 99: Espectro de emisión de fluorescencia de los derivados a) **To1-3** y b) **To1'-3'**. El color negro corresponde al derivado **To1 (To1')**, el color rojo corresponde con el derivado **To2 (To2')** y color azul corresponde al derivado **To3 (To3')**. Se ha añadido el espectro de la **To** como referencia (línea discontinua). La concentración utilizada es de $1 \cdot 10^{-5}$ M en DCM.

Tabla 14:

Conector	Derivado	$\lambda(\text{max})$ 10^{-5}M	$\lambda(\text{max})$ 10^{-7}M	$\Delta\lambda(\text{nm})^*$	Despl.Stokes (nm)**
Fenil	To1	539	539	176	176
	To1'	496	383	159	46
Decinil	To2	524	410,434	167	65
	To2'	502	367	173	38
Decil	To3	506	410,434	165	81
	To3'	494	365	181	52

* Diferencia existente entre los máximos de emisión de las dos concentraciones estudiadas.

**Usando el máximo de emisión a 10^{-7}M .

La primera observación que se puede realizar a la vista de los resultados recogidos en la Tabla 14 es que la emisión de todos los derivados estudiados a $1 \cdot 10^{-5}$ M (Figura 99) está fuertemente desplazada hacia el rojo respecto de la emisión de la truxenona (486 nm). La emisión de todos los derivados está en torno o por encima de 500 nm. Esto supone un desplazamiento desde la región del azul, donde emitían las muestras de concentración $1 \cdot 10^{-7}\text{M}$ hasta el verde donde emiten las muestras de concentración $1 \cdot 10^{-5}$ M. Esta nueva banda de emisión la asociamos a la formación de agregados en estado excitado.

Una vez más se ve la influencia de la introducción de conjugación adicional en el sistema por la presencia de los conectores conjugados. En los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12 se observa una única banda de emisión situada por encima de 500 nm para los tres derivados: el derivado **To1** (539 nm) es el más desplazado hacia el rojo, seguido por el derivado **To2** (524 nm), ambos poseen un conector conjugado con la plataforma y por último el derivado **To3** (506 nm).

En contraste, en los espectros de emisión de los derivados sustituidos en 3,8,13, la nueva banda centrada en torno a 500 nm está menos desplazada hacia el verde. Además se puede observar la presencia en los espectros de emisión de este grupo de derivados, existen otras bandas de emisión de menor intensidad a menores longitudes de onda, debido probablemente a la emisión de agregados de menor tamaño. Este resultados sugiere que los derivados sustituidos en las posiciones 3,,8,13 tienen una menor tendencia a agregarse en estado excitado que sus isómeros 2,7,12 sustituidos.

Es de destacar que la formación de estas nuevas especies se ha observado sólo en los espectros de emisión de las muestras, ya que los espectros de absorción presentan total independencia de la concentración.

En base a la dependencia encontrada entre la concentración y el máximo de emisión concluimos que existe agregación en el estado excitado a concentraciones del orden de $1 \cdot 10^{-5}$ M que provocan la emisión del excímero. Esto constituye una diferencia con los derivados de truxeno estudiados previamente, ya que no se encontró en **Tr1-Tr3** (**Tr1'-Tr3'**) dependencia entre la concentración de la muestra y el máximo de emisión.

Mediante voltametría cíclica se han determinado las propiedades redox de los nuevos derivados sintetizados (Figura 100). Como se puede ver en las gráficas todos los derivados de truxenona estudiados presentan, en las condiciones de medida, dos procesos de reducción de carácter reversible, resaltando el carácter aceptor de electrones de esta plataforma, y la posibilidad de utilizarlos en la obtención de materiales transportadores de electrones. Ha sido necesario realizar todas las medidas desgasificando el disolvente y en atmósfera inerte para evitar procesos indeseados de reducción del oxígeno disuelto.

Si consideramos que el primer potencial de reducción corresponde a la energía necesaria para introducir un electrón en el nivel energético desocupado de menor energía, podemos utilizar esta analogía para hacer el cálculo de la energía de orbital LUMO (orbital desocupado de menor energía).

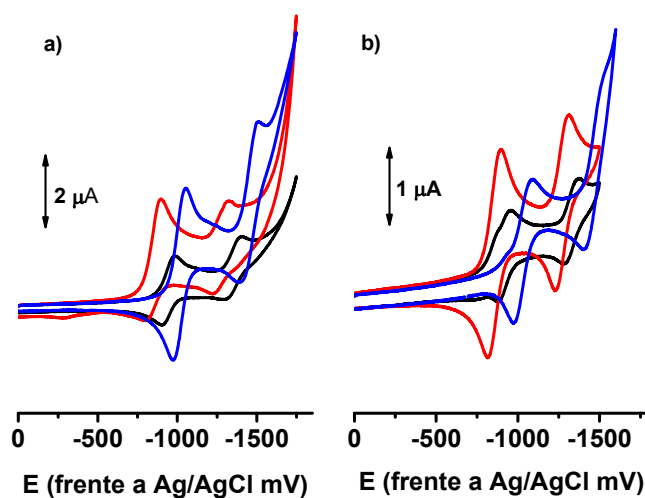


Figura 100: Voltametrías cíclicas de los derivados sintetizados. El conjunto a) corresponde a los derivados **To1** (negro) **To2** (rojo) **To3** (azul), posición 2,7,12 y el conjunto b) corresponde a los derivados **Tr1'-3'**, posición 3,8,13. Las medidas se han realizado utilizando como disolvente DCM y un sistema de electrodos de Ag/AgCl como referencia, y dos electrodos de platino como electrodo de trabajo y electrodo auxiliar.

Igual que se hizo para los derivados de truxeno anteriormente, se puede estimar la diferencia energética HOMO y LUMO haciendo una conversión del valor del borde de absorción óptico en unidades de energía (eV). Los valores obtenidos para los orbitales frontera de los nuevos derivados sintetizados se recogen en la Tabla 15:

Tabla 15:

Conector	Derivado	$E_{red}(V)$	$E_{LUMO}(eV)$	$E_{Gap}(eV)$	$E_{HOMO}(eV)$
Fenil	To1	-0.94	-3.46	2.42	-5.88
	To1'	-0.91	-3.49	2.55	-6.04
Decinil	To2	-0.85	-3.55	2.35	-5.90
	To2'	-0.86	-3.54	2.55	-6.09
Decil	To3	-1.02	-3.38	2.39	-5.77
	To3'	-1.03	-3.37	2.56	-5.93

A la vista de estos valores se puede concluir que el patrón de sustitución no introduce diferencias apreciables ni en el potencial de reducción ni en el valor calculado para la energía del orbital LUMO, sin embargo de manera general los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12 presentan una diferencia de energía HOMO-LUMO

menor que los isómeros 3,8,13, y por tanto su orbital HOMO presenta un valor menos negativo.

En los dos grupos de isómeros se observa que el derivado que contiene triples enlaces como conectores presentan unos potenciales de reducción algo menos negativos que los demás isómeros. Este desplazamiento se debe probablemente a carácter ligeramente electroceptor del grupo etinilo que estabiliza el orbital LUMO de la molécula.

2.3 Agregación de las moléculas en disolución. Estudios de ^1H -RMN.

Al igual que sucedía en el caso de los derivados de truxeno estudiados anteriormente, los nuevos derivados de truxenona sintetizados, son también moléculas discóticas que presentan una fuerte agregación en disolución. Como ya se comentó anteriormente la importancia de la naturaleza electrónica de los grupos funcionales presentes en la molécula es fundamental para determinar el origen de las fuerzas que dirigen la agregación de dichas moléculas en disolución.

Se ha estudiado sistemáticamente mediante experimentos de ^1H -RMN a diferente concentración el comportamiento en disolución de **To1-To3** y **To1'-To3'**, para determinar la influencia que ejercen sobre el fenómeno de agregación en disolución de los nuevos derivados los conectores utilizados para unir las cadenas alquílicas a la plataforma de truxenona, así como determinar el efecto producido por la isomería de posición existente entre las dos familias de derivados isómeros.

El desplazamiento a campo alto observado en los espectros de ^1H -RMN en las señales aromáticas correspondientes a la plataforma de truxenona al aumentar la concentración de la muestra, es análogo al observado en los estudios previos realizados sobre los derivados de truxeno, y son consecuencia de la interacción en disolución de las plataformas aromáticas. Cuando dos moléculas se encuentran próximas en el espacio se ven mutuamente afectadas por la anisotropía magnética de la corriente de anillo de la molécula vecina lo que finalmente se traduce en el desplazamiento químico observado en los espectros registrados.

En el caso de los derivados de truxenona no existe la posibilidad de tener interacciones areno-areno de tipo CH- π , ya que no hay hidrógenos disponibles para formar este tipo de enlace en la plataforma de los compuestos. De un primer estudio cualitativo de los espectros obtenidos al variar la concentración de los derivados en el experimento podemos extraer interesante información cualitativa.

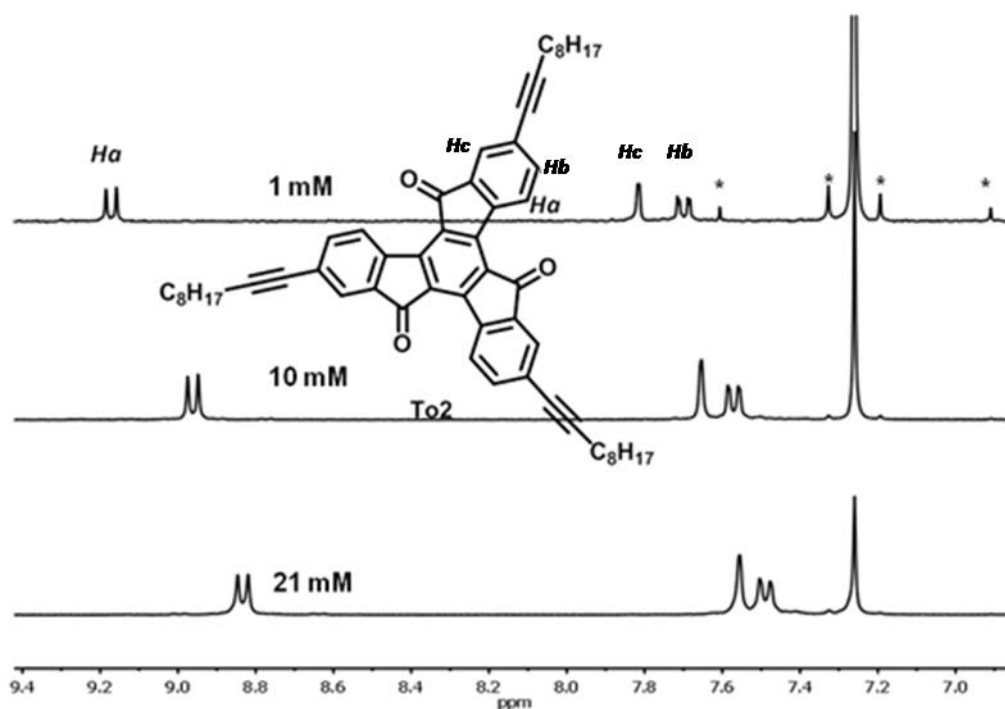


Figura 101: Ampliación de la parte aromática de estudio de ^1H -RMN en CDCl_3 a concentración variable del derivado **To2**. Se ha asignado a los protones aromáticos de la plataforma de Truxenona los nombres de *Ha*, *Hb* y *Hc* en función de su desplazamiento químico. Los asteriscos indican las señales satélites del disolvente.

En la Figura 101 se puede observar un comportamiento similar al anteriormente descrito para los derivados de truxeno en el que el desplazamiento correspondiente al protón *Ha* en meta al carbonilo, es el más afectado al variar la concentración de la muestra seguido por el protón en para al carbonilo *Hc*. El desplazamiento de *Hb*, aunque también es apreciable, es algo más moderado. El comportamiento de los derivados **To1** y **To3** es análogo al observado para el derivado **To2**.

La distinta influencia de la concentración observada en los desplazamientos químicos de los distintos protones aromáticos, nos sugiere nuevamente una configuración espacial en la que cada molécula está rotada 60° respecto de la siguiente unidad molecular dentro del agregado formado. No se observa ningún desplazamiento en la región alifática del espectro, lo que indica que las cadenas periféricas no se encuentran bajo la influencia del cono de apantallamiento de las moléculas vecinas. Este hecho refuerza la idea de que dentro de los agregados formados cada molécula está rotada 60° respecto de sus moléculas adyacentes.

Los derivados 3,8,13 sustituidos presentan un comportamiento de agregación similar al de los derivados 2,7,12 en disolución, ya que se observa un desplazamiento de las señales de los protones equivalentes a los isómeros de cada uno de los

compuestos. En el experimento de ^1H -RMN a concentración variable realizado con el derivado **To2'** (Figura 102) se observa un fuerte desplazamiento del protón denominado H_a , en este caso correspondiente al singlete aromático debido a la diferente sustitución. Los desplazamientos observados para H_b y H_c son más moderados.

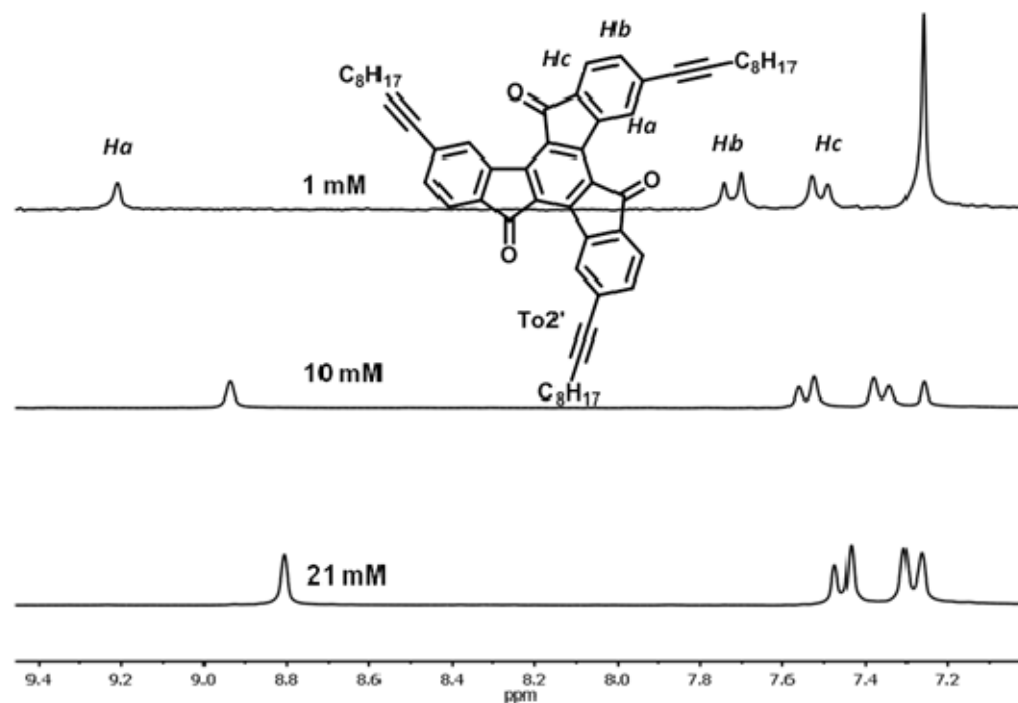


Figura 102: Ampliación de la parte aromática del estudio de ^1H -RMN en CDCl_3 a concentración variable del derivado **To2'**. Se ha asignado a los protones aromáticos de la plataforma de Truxenona los nombres de H_a , H_b y H_c en función de su desplazamiento químico.

Se ha incluido también el estudio de agregación del derivado **To1'** (Figura 103), en el que se puede observar el fuerte desplazamiento que sufren los protones del conector fenilo a campo alto al incrementar la concentración de la muestra al contrario de lo que ocurría en los derivados del truxeno. Probablemente, al incrementar la concentración de la muestra la rotación de los anillos de fenilo del conector va viéndose restringida de manera que observamos un fuerte desplazamiento de las señales correspondientes a sus protones.

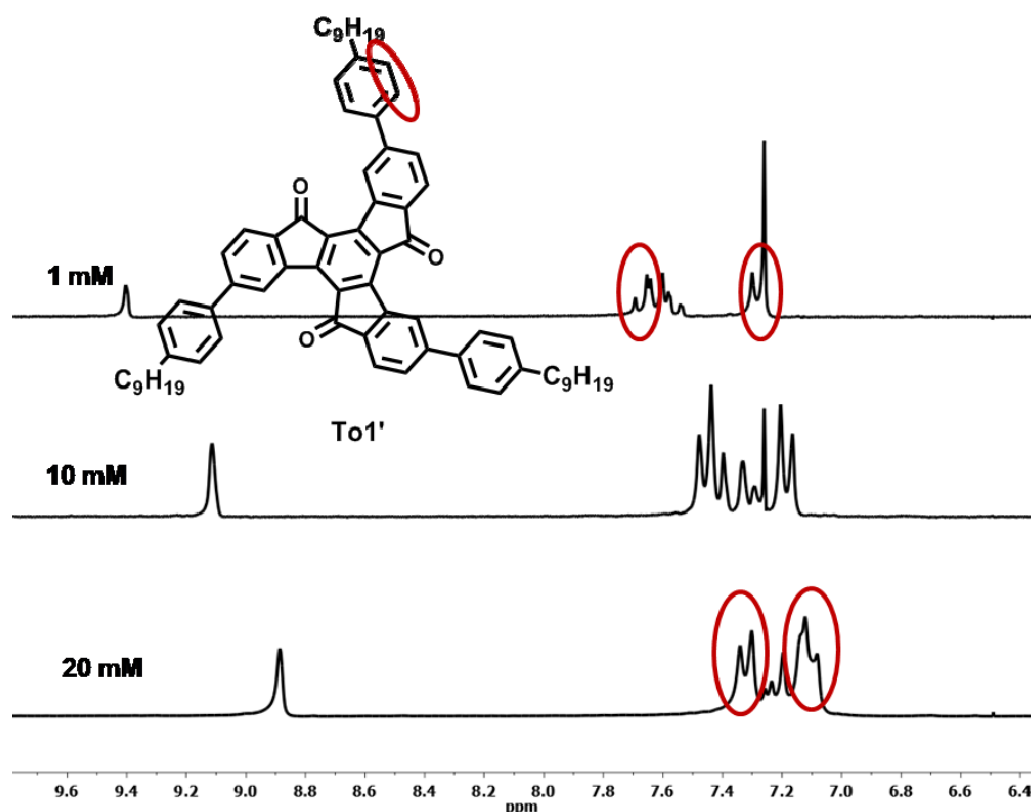


Figura 103: Ampliación de la parte aromática de estudio de ^1H -RMN en CDCl_3 a concentración variable del derivado **To1'**. Se ha asignado a los protones aromáticos de la plataforma de Truxenona los nombres de *Ha*, *Hb* y *Hc* en función de su desplazamiento químico. Los protones correspondientes a los anillos de fenilo del conector se han señalado con círculos.

Mediante un estudio cuantitativo de los espectros de ^1H -RMN en función de la concentración, podremos determinar las constante de agregación de los procesos de agregación, de manera que podamos establecer el efecto del conector en la tendencia a la autoorganización de cada molécula. Vamos a utilizar una vez más el modelo isodésmico, ya utilizado en la cuantificación de la extensión de la agregación para los derivados de Truxeno anteriormente estudiados. Posteriormente se evaluará la idoneidad de dicho modelo mediante los parámetros χ^2 ("chi-cuadrado") y R^2 (coeficiente de determinación).

Considerando la variación del protón H_a (el que sufre mayor desplazamiento al variar la concentración) y mediante un ajuste por mínimos cuadrados se obtienen gráficas como las mostradas en la Figura 104 y que permiten calcular la constante de agregación (K_a) y los desplazamientos químicos correspondientes a la especie monomérica (δ_m) y al sistema agregado (δ_{ag}).

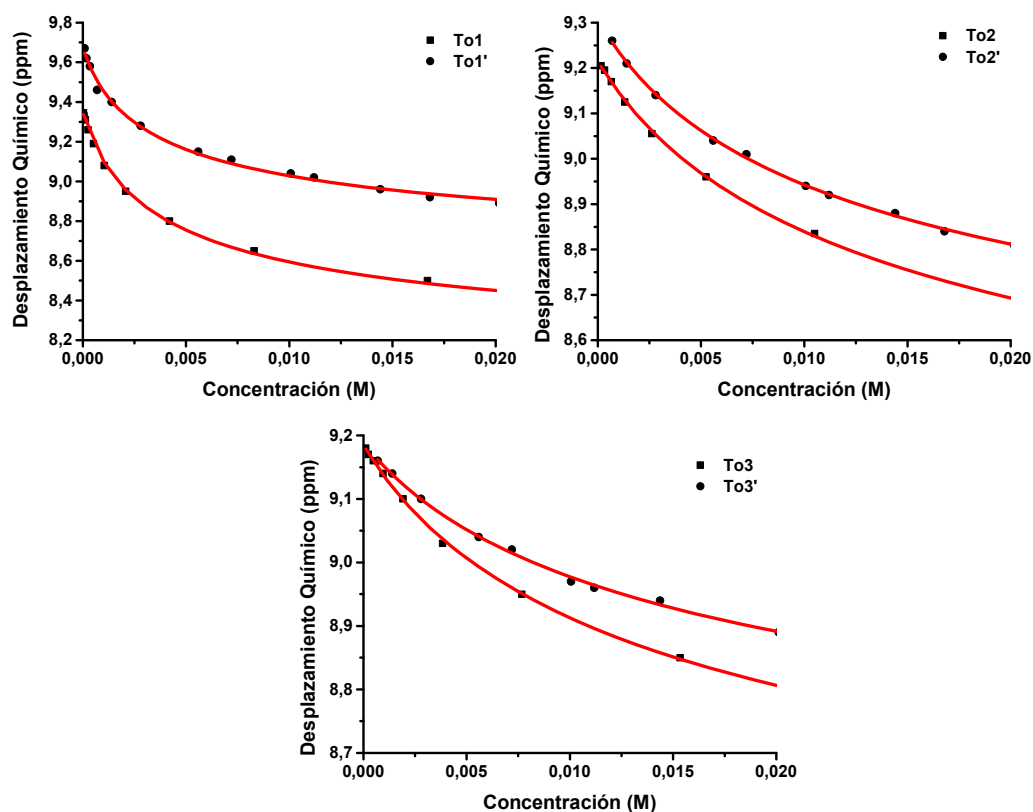


Figura 104: Representación gráfica del desplazamiento del protón llamado H_a para los derivados **To1-3** y **To1'-3'** en función de la concentración usando CDCl_3 como disolvente.

A continuación se recogen los valores de K_a obtenidas en CDCl_3 correspondientes a los diferentes derivados de truxenona sintetizados:

Tabla 16:

Conector	Derivado	$K_a[\text{M}^{-1}]$	δ_m (ppm)	δ_{ag} (ppm)
Fenil	To1	263.76±13.35	9.35±0.01	7.96±0.01
	To1'	284.33±47.30	9.67±0.02	8.51±0.05
Decinil	To2	61.36±10.75	9.21±0.01	7.96±0.02
	To2'	73.66±7.06	9.31±0.01	8.20±0.04
Decil	To3	59.98±3.03	9.18±0.00	8.27±0.01
	To3'	55.22±8.82	9.19±0.01	8.44±0.05

El rango de concentración utilizado en todos los casos es de 20mM.

Los datos recogidos en la Tabla 16 parecen mostrar la misma tendencia observada previamente para los derivados de truxeno, si colocamos las constantes de agregación de los diferentes derivados separados por grupos, por orden decreciente se obtiene la siguiente ordenación: **To1>To2>To3** para los derivados 2,7,12, siendo esta ordenación válida también para los derivados sustituidos en las posiciones 3,8,13. Las constantes de agregación de los derivados **To1** y **To1'** son un orden de magnitud mayor que las del resto de los derivados sintetizados. Como se observó anteriormente en los derivados de truxeno, la conexión de las cadenas al núcleo central a través de grupos fenilo da lugar a las mayores constantes de agregación, de nuevo la presencia de grupos fenilo que pueden situarse de manera perpendicular a la plataforma bloqueando el dinamismo de los núcleos aromáticos en la columna, parece ser un factor muy importante en la estabilización de los agregados. En cuanto a la dependencia de las constantes de agregación en función del patrón de sustitución, los derivados 3,8,13 presentan unas constantes de agregación en disolución ligeramente mayores que sus isómeros sustituidos en 2,7,12, al contrario de lo observado en el caso de los derivados de truxeno, si bien los valores no son muy diferentes entre ambas parejas de isómeros. Aparentemente la posición de los conectores sobre la plataforma aromática no influye de manera significativa en las propiedades de agregación de estos derivados.

Con el fin de profundizar en las fuerzas que dirigen la agregación de los derivados de truxenona se realiza el estudio de agregación del derivado **To3** en medios con diferentes polaridades, el estudio no puede extenderse al resto de derivados de la familia 2,7,12, ya que los derivados de truxenona **To1** y **To2** son altamente insolubles.

Tabla 17:

Derivado	CDCl ₃	CDCl ₃ /CD ₃ OD (9:1)	CDCl ₃ /Acetona[D6] (9:1)	Tolueno[D8]
To3	55.93±6.72	74.11±10.13	70.81±5.14	52.28±20.02

* rango de concentración de 20 mM a 0 mM para todos los estudios.

Los datos recogidos en la Tabla 17 muestran una elevada influencia de los efectos solvofóbicos en el proceso de agregación de este derivado, ya que se observa un aumento significativo de la constante de agregación al polarizar el medio con acetona o MeOH. En los medios polarizados con disolventes altamente polares como son el metanol y la acetona las interacciones molécula-molécula son de mayor magnitud que las interacciones molécula-disolvente. El efecto repulsivo que ejerce el disolvente polar

sobre las moléculas apolares, favorece el aumento de dicha interacción molécula-molécula.

Se estudia mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) la influencia de la polaridad del medio en la morfología de los agregados formados. Los sustratos utilizados para las medidas se preparan mediante la transferencia a un soporte de Silicio de los agregados formados en disolución por inmersión del mismo en una disolución de una concentración determinada de la muestra, en la que se ha inducido previamente la agregación por adición de un no solvente. El contacto entre la disolución y el soporte es muy rápido y el exceso de disolventes se elimina utilizando un papel de filtro.

Se han obtenido imágenes de SEM de los agregados formados para los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12 (**To1-3**) en mezclas de disolventes DCM/ MeOH (85:15), DCM/ Acetona (85:15).

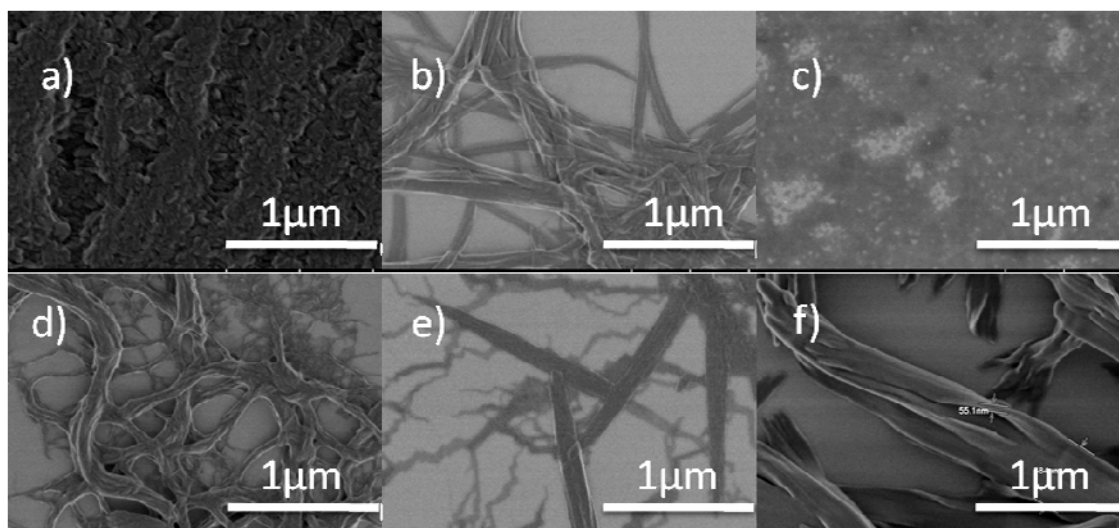


Figura 105: Imágenes de SEM de los derivados **To1** (a y d), **To2** (b y e) y **To3** (c y f) en DCM/ MeOH (85:15) y DCM/ acetona (85:15) respectivamente.

En la Figura 105 se muestran las imágenes de SEM obtenidas para los derivados **To1-3** utilizando un 15% de metanol o acetona como no solventes para inducir la agregación en una disolución de los diferentes compuestos de concentración 1.36 mM en DCM. Es posible observar la formación de fibras para los tres derivados estudiados tanto forzando la agregación con un 15% de acetona (d-f) como con un 15% de metanol (a-c).

Este resultado contrasta con el obtenido para los derivados del truxeno, que presentaba unos agregados con diferente morfología dependiendo del no-solvente utilizado: fibras (en acetona) o vesículas (en MeOH) debido a interacciones

solvofóbicas. Apparently los fuertes dipolos locales creados por los 3 grupos carbonilo en la plataforma disminuye la repulsión en disolventes fuertemente polares como el MeOH.

Las imágenes de SEM obtenidas para los agregados formados en las mismas condiciones a partir de los derivados sustituidos en 3,8,13 se muestran en la Figura 106.

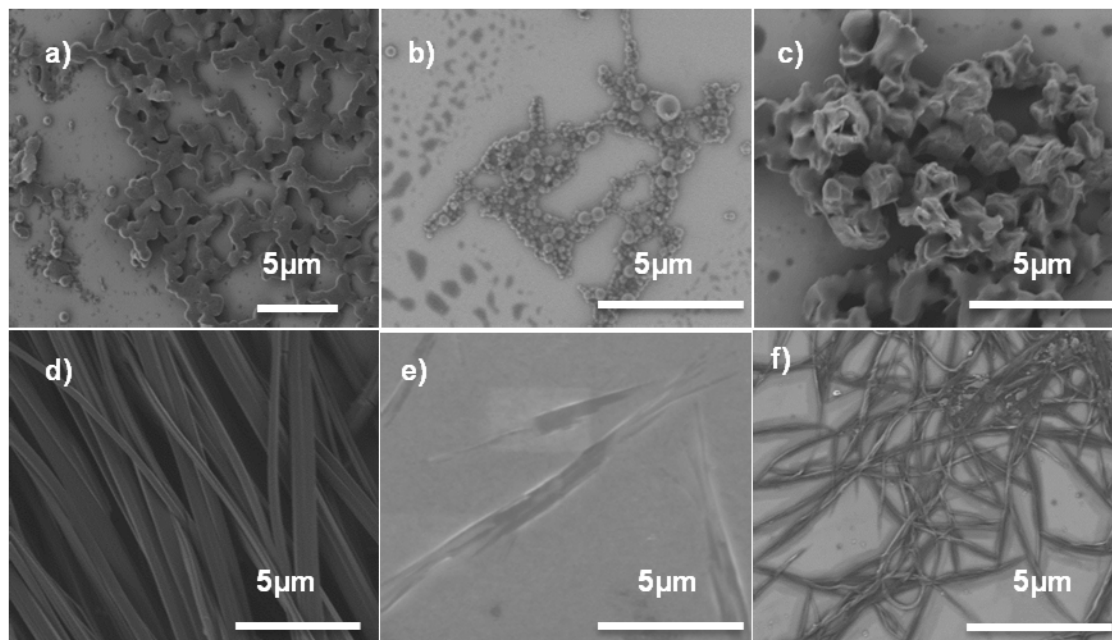


Figura 106: Imágenes de SEM de los derivados **To1'** (a y d), **To2'** (b y e) y **To3'** (c y f) en DCM/MeOH (85:15) (a-c) y DCM/ Acetona (85:15) (d-f).

En este caso la adición de un 15% metanol sí induce la formación de estructuras de tipo esférico, bien menos definidas que en el caso del truxeno, mientras que la polarización del medio con acetona da lugar a la formación de fibras. Es de destacar la diferencia observada entre la morfología de las fibras formadas por los derivados de truxenona usando acetona como no-solvente (generalmente en forma de cintas planas) y las formadas por los derivados de truxeno que predominantemente daban lugar a estructuras enrolladas sobre si mismas.

Las notables diferencias encontradas en la morfología de los agregados formados por estas dos series de isómeros (derivadas de su diferente geometría), ponen de manifiesto una vez más, la importancia de la posición relativa de los sustituyentes sobre la plataforma en las propiedades final del material.

La interacción entre moléculas en los nuevos compuestos sintetizados se ha estudiado también mediante DRX de polvo, con el fin de elucidar como afecta la naturaleza de los conectores y su posicional al empaquetamiento molecular de los

distintos derivados. Inicialmente se recogen los patrones de DRX de los sólidos vírgenes (Figura 107).

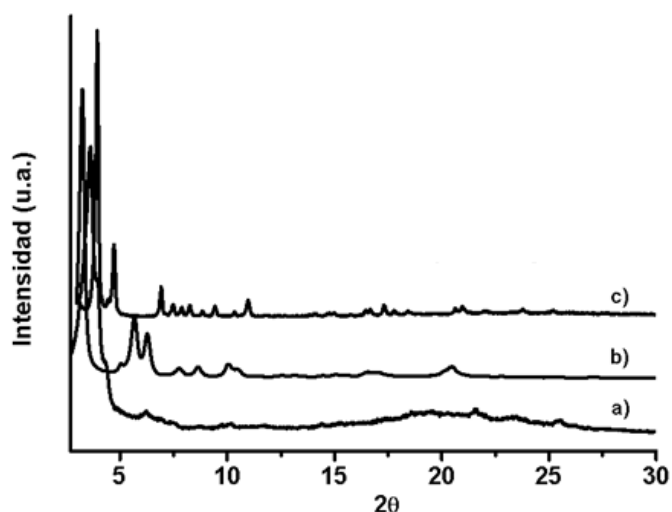


Figura 107: Patrones de DRX de los derivados a) **To1**, b) **To2** y c) **To3** como sólido virgen, se ha introducido una ampliación de los ángulos bajos del patrón para apreciar mejor los detalles.

La Figura 107 muestra los difractogramas de polvo de los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12. Como se puede observar los patrones de difracción de estos derivados se caracterizan por una reflexión de Bragg intensa a $2\theta = 3.65^\circ$, 3.50° y 3.93° respectivamente y picos de menor intensidad a ángulos medios y bajos. Como se observó en el caso del truxeno los conectores fenilo dan lugar a compuestos menos cristalinos. Además se puede observar un pico a altos ángulos para **To1** y **To3** correspondiente a unas distancias de 3.49 Å, 3.53 Å, distancias típicas de apilamiento molecular de tipo π - π , y que sugieren que existe una periodicidad dentro de las columnas. La distancia de apilamiento del derivado **To1** es ligeramente inferior al calculado para **To3**, probablemente debido al efecto estabilizador de las estructuras columnares de los grupos fenilos que facilitan la aproximación de las moléculas.

Con el fin de profundizar acerca de la influencia de la polaridad en la formación de agregados se ha llevado a cabo un experimento en el que se registra el patrón de DRX en presencia de acetona o metanol imitando las condiciones en las que se obtienen las imágenes de SEM. En la Figura 108 se muestran los resultados obtenidos para el derivado **To3**.

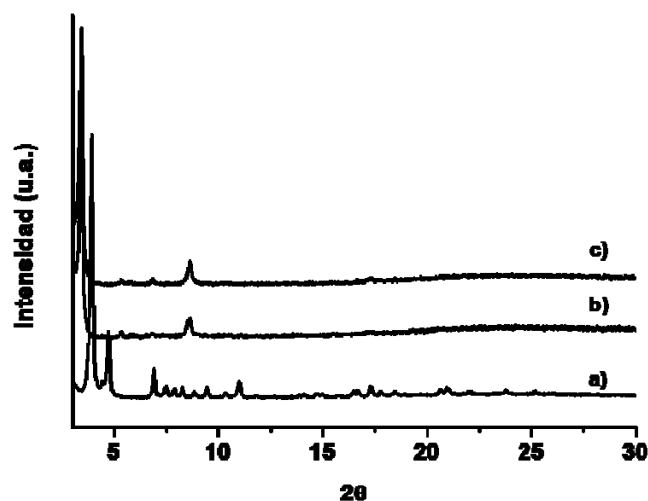


Figura 108: Patrones de DRX del derivado **To3** a) virgen, b) Acetona (15%) y c) Metanol (15%).

Los resultados obtenidos para este derivado muestran que la adición de los solventes polares a la muestra produce una orientación de la misma, ya que el patrón de DRX obtenido difiere del obtenido para el sólido virgen, aunque ambas estructuras parecen corresponder a una ordenación de tipo columnar el pico principal se desplaza de $2\theta = 3.94^\circ$ a $2\theta = 3.45^\circ$ en el sólido virgen frente a los no-solventes respectivamente. Los resultados obtenidos para los derivados **To1** y **To2** no se muestran ya que los patrones de DRX obtenidos en presencia de no-solventes pertenecen a sólidos amorfos.

De la misma manera se obtienen los patrones de DRX de los derivados 3,8,13 como sólidos virgen.

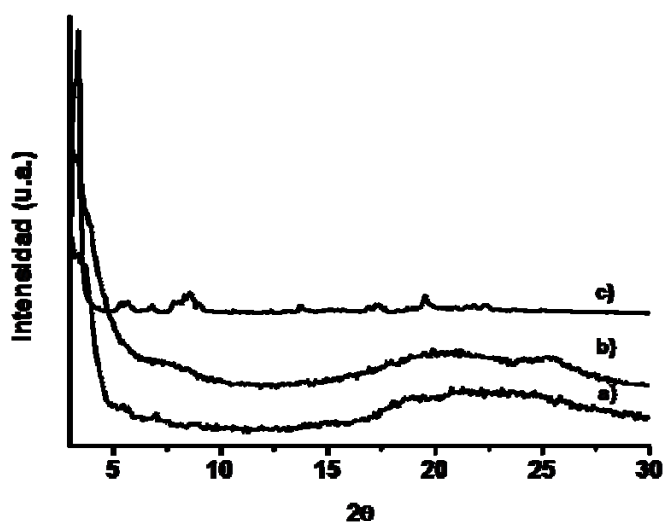


Figura 109: Patrones de DRX de los derivados a) **To1'**, b) **To2'** y c) **To3'** como sólido virgen, se ha introducido una ampliación de los ángulos bajos del patrón para apreciar mejor los detalles.

Los patrones de DRX de los derivados sustituidos en las posiciones 3,8,13 como sólidos virgen son menos ordenados que los obtenidos para sus isómeros de posición. De los 3 compuestos únicamente **To3'** muestra un difractograma con picos intensos y bien definidos, sugiriendo que este derivado es el más cristalino, mientras que los derivados **To1'** y **To2'** muestran patrones típicos de sólidos amorfos. El difractograma de **To3'**, muestra un pico muy intenso a $2\theta = 3.36^\circ$ sugiere una organización columnar (Figura 109).

Además se ha llevado a cabo el registro de los patrones de DRX de los agregados de los derivados en presencia de acetona (Figura 110) en condiciones análogas a los experimentos realizados en microscopia SEM.

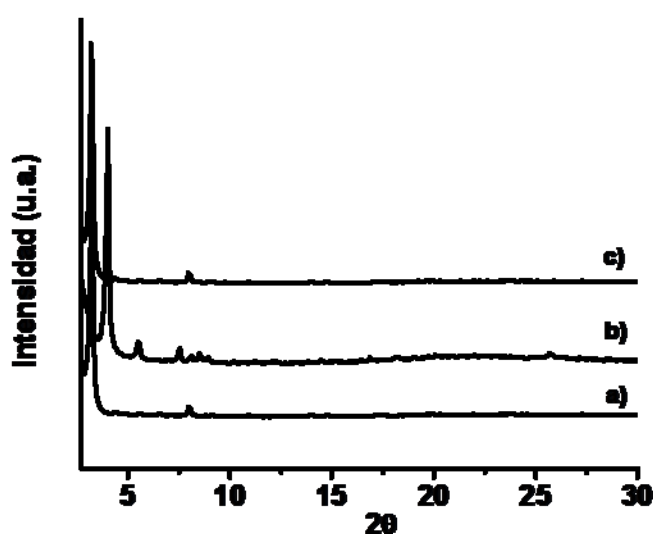


Figura 110: Patrones de DRX de los derivados a) **To1'**, b) **To2'** y c) **To3'** en DCM/ acetona.

Los patrones de DRX de los derivados 3,8,13 en presencia de un 15% de acetona presentan un aspecto radicalmente diferente al de los patrones obtenidos para los sólidos virgen, sobretodo en los casos de **To1'** y **To2'**. Mientras que estos sólidos presentaban un patrón amorfo como sólidos vírgenes (**To1'** y **To2'**), la adición de un no-solvente polar induce la formación de estructuras de tipo columnar, en las que destacan un primer pico muy intenso a $2\theta = 3.21^\circ$, 4.02° y 3.21° respectivamente para **To1'**, **To2'** y **To3'**. Llama la atención el hecho de que los patrones de **To1'** y **To3'** son iguales, mientras que el derivado **To2'**, parece presentar una estructura diferente con un mayor grado de orden en la que se puede apreciar un pico a $2\theta = 25.72^\circ$ correspondiente a una distancia de apilamiento molecular periódico de 3.46 Å, distancia típica de apilamiento π - π .

El diferente comportamiento observado entre las dos familias de isómeros nos muestra nuevamente la importante influencia de la isomería de posición y por tanto de la geometría de la molécula en la interacción con disolventes polares y por tanto en el empaquetamiento de las moléculas. Ya que mientras **To1** y **To2** en presencia de acetona o metanol dan como resultado la precipitación de un sólido amorfo, los derivados sustituidos en las posiciones 3,8,13 pueden ser organizados en estructuras de tipo columnar ordenadas tratándolos con un 15% de acetona.

2.4 Gelificación

La elevada tendencia de estos derivados a la agregación, junto con la observación de la morfología de los agregados, en forma de fibras, formados por adición de disolventes polares sobre los compuestos estudiados convierte a estos derivados en buenos candidatos para realizar pruebas de gelificación equivalentes a las realizadas sobre los derivados de truxeno.

En todos los derivados de truxenona estudiados su solubilidad es un factor crucial que va a determinar la formación de geles supramoleculares. Estas moléculas tienen una solubilidad mucho menor que sus homólogos derivados de truxeno, obteniéndose en la mayoría de los casos la precipitación del derivado estudiado en el medio empleado para la gelificación. En el apartado de gelificación de la introducción se comenta el hecho de que el proceso de gelificación es un delicado balance entre la tendencia a la cristalización del derivado y su tendencia a precipitar, de manera que el efecto de la solubilidad de los derivados de truxenona determinará la formación de los posibles geles.

Una vez más los experimentos se han llevado a cabo mediante el método de calentamiento-enfriamiento, determinando así la concentración mínima (crítica) de compuesto necesaria para la gelificación del disolvente. Al igual que sucedía en el caso de los geles formados por los derivados de truxeno el criterio de gelificación ha sido la ausencia de fluidez en la muestra por inversión de la misma.

Del estudio sistemático de las propiedades de gelificación de los distintos derivados de truxenona se ha podido obtener únicamente un gel del derivado **To1** en ciclohexano. La concentración crítica de gelificación es de 5.5% en peso del compuesto. Para su homólogo isómero **To1'** no ha sido posible obtener la formación de un gel, precipitando el producto al llegar a una concentración crítica de 7.08% en peso del derivado en ciclohexano.

Se han obtenido imágenes de SEM para el xerogel resultante de la eliminación del ciclohexano del gel de **To1** previamente formado (Figura 111).

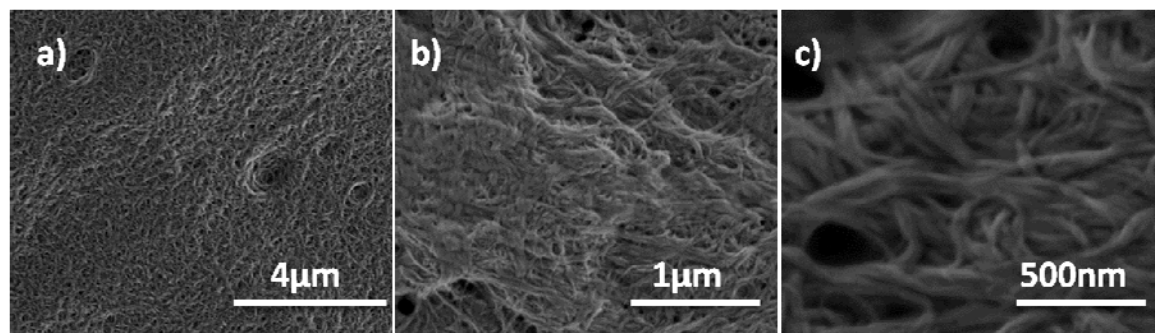


Figura 111: Imágenes de SEM del xerogel de ciclohexano del compuesto **To1** a diferentes aumentos.

Estas imágenes se caracterizan por mostrar una acumulación de fibras altamente entrecruzadas entre las que se distinguen pequeñas cavidades, si ampliamos algo más la imagen a 1 μm (Figura 111b) empezamos a observar con más detalle la red de fibras altamente entrecruzadas que componen nuestro xerogel, finalmente aumentando la ampliación a 500 nm (Figura 111c) es posible distinguir la morfología de cada una de las fibras que forman nuestra estructura. En esta imagen es posible observar fibras perfectamente definidas enrolladas sobre sí mismas y que se entrecruzan con las fibras adyacentes dando lugar a intersticios, en los cuales suponemos estaba atrapado el ciclohexano en el estado gel.

Para comprobar el efecto que tiene el proceso de gelificación sobre el empaquetamiento de las moléculas se registran el patrón de DRX del xerogel obtenido a partir del gel en ciclohexano de **To1**.

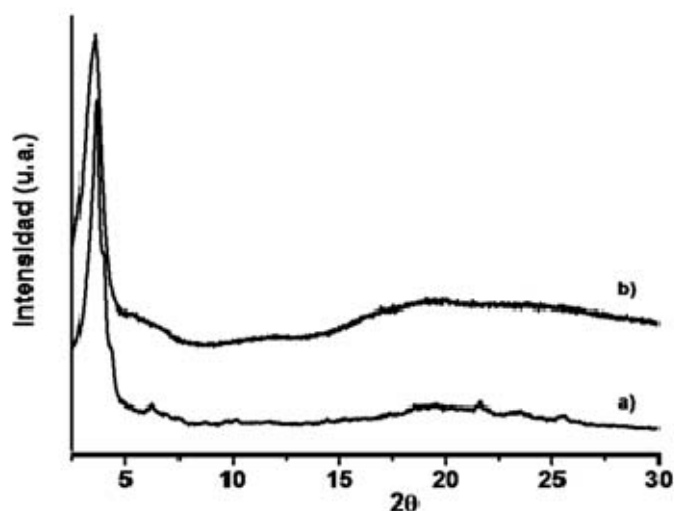


Figura 112: Patrón de DRX de **To1** como a) sólido virgen y b) xerogel de ciclohexano.

Como puede observarse en los patrones de DRX mostrados en la Figura 112 la inducción de la formación del estado gel no tiene un gran efecto sobre el empaquetamiento de las moléculas del derivado **To1**, ya que como se ve los patrones del sólido virgen (a) y del xerogel (b) obtenido a partir del gel de ciclohexano son muy similares, lo que sugiere que no ha habido ningún cambio en el empaquetamiento de las moléculas.

Es interesante hacer notar qué a pesar de que las constantes de agregación de los derivados de truxenona son más elevadas que las de sus homólogos de truxeno solamente se ha podido obtener un gel para el derivado **To1** en ciclohexano. Además de la elevada insolubilidad de estos derivados el hecho de que sólo se haya podido obtener un gel para el derivado **To1** refuerza aún más la conclusión anteriormente obtenida de la presencia del conector fenilo estabiliza este tipo de agregados. A pesar de esto no ha sido posible obtener un gel de su compuesto isómero **To1'**, reforzando de nuevo el resultado obtenido para los derivados de truxeno, en los que únicamente los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12 eran capaces de llevar a cabo el proceso de gelificación.

2.5 Estudio térmico

2.5.1 Microscopia Óptica Polarizada (MOP)

Al contrario de lo que sucedía en el caso de los derivados de Truxeno, en los que se ha estudiado ampliamente su mesomorfismo y sus propiedades de cristal líquido, no existen muchos ejemplos en los que los derivados de Truxenona se estudien como cristal líquido. Podemos encontrar en la bibliografía un solo trabajo publicado por el grupo de Wang y col. en el que se describen siete nuevos derivados de Truxenona hexa sustituidos con cadenas alcoxi que presentan propiedades de cristal líquido en un amplio rango de temperaturas.⁵²

Con estos antecedentes, llevamos a cabo el estudio térmico de los derivados sintetizados con el fin de comprobar si la presencia de tres cadenas alquílicas es suficiente para inducir mesomorfismo en esta plataforma.

Inicialmente se registran los DSCs (calorimetría diferencial de barrido por sus siglas en inglés) de los derivados objeto de estudio con el fin de determinar si en los procesos de enfriamiento o calentamiento de las muestras se pueden detectar la presencia de mesofases.

El segundo y tercer barrido son superponibles lo que demuestra la reproducibilidad del comportamiento térmico estudiado. De estos experimentos podemos extraer información tan valiosa como el punto de fusión de nuestros compuestos, así como la energía correspondiente a cada una de las transiciones que detecta el equipo durante el barrido de calentamiento o enfriamiento. El derivado **To1** presenta el punto de fusión más elevado dentro de los derivados sustituidos en 2,7,12, seguido por el derivado **To2** y el derivado **To3** que presenta una temperatura de fusión por debajo de los 100°C. Esta misma ordenación es válida para los derivados sustituidos en las posiciones 3,8,13, aunque estos últimos presentan unos puntos de fusión significativamente menores.

Después debemos observar nuestros derivados a través de un microscopio provisto de polarizadores cruzados y una cámara termostatzada que nos permite calentar o enfriar la muestra y observar de manera simultánea e identificar las posibles mesofases existentes en los distintos derivados, mientras llevamos a cabo el mismo experimento realizado por el DSC. La muestra se coloca entre dos vidrios y se llevan a cabo rampas sucesivas de calentamiento y enfriamiento con una velocidad de 10°C / minuto desde temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión, en la que el compuesto se encuentra en forma líquida (calentamiento) y desde líquido hasta

temperatura ambiente, observando los diferentes cambios de fluidez y/o birrefringencia que se producen en la muestra durante los diferentes ciclos térmicos. Una vez llevado a cabo el borrado térmico de la muestra (primer ciclo de calentamiento), se obtienen los siguientes resultados de los sucesivos ciclos de enfriamiento para los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12.

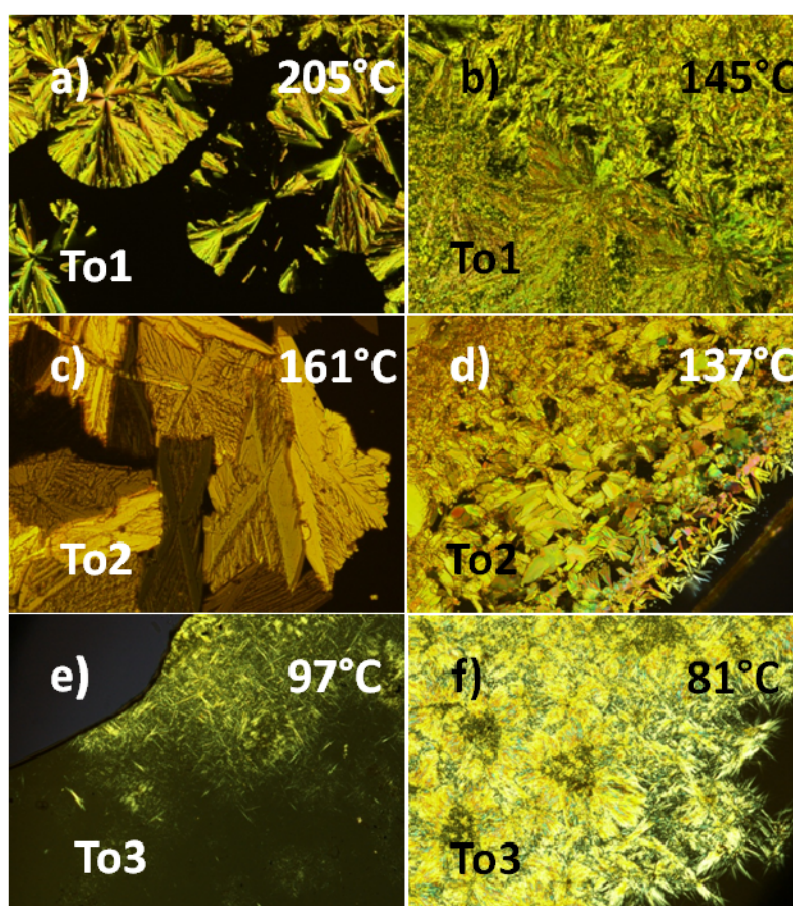


Figura 113: Texturas observadas en el microscopio óptico con ayuda de los polarizadores para los derivados **To1** (a y b), **To2** (c y d) y **To3** (e y f) a diferentes temperaturas.

Como se ve en la Figura 113 se pueden observar dos texturas diferentes para cada uno de los derivados estudiados, de manera que todos los derivados presentan una fase de alta temperatura y otra de baja temperatura. Para el derivado **To1**, la fase de alta temperatura, encontramos un crecimiento en forma de esferulitas, que parece corresponder a una cristalización del compuesto y al seguir bajando la temperatura, el compuesto se reordena hasta llegar a 145 °C que se observa una notable diferencia con la fase de alta temperatura. El derivado **To2** presenta unas texturas diferentes a las que se observaban en el derivado **To1**, ya que la fase de alta temperatura no crece en forma de esferulitas si no en los que más bien parecen láminas de tipo abanico. La fase de

baja temperatura parece igualmente una textura de abanico pero con los motivos más pequeños. Las temperaturas para estas dos texturas son más bajas que las observadas para las texturas del derivado **To1**, encontrándose una diferencia de más de 40 °C entre las texturas de alta temperatura de ambos compuestos. El derivado **To3** presenta una cristalización a 97 °C, en la que se pueden observar claramente los microcristales formados que van evolucionando hasta encontrar la textura de baja temperatura a 81 °C. Cabe destacar, que el derivado **To3** presenta una temperatura de cristalización 108 °C menor que el derivado **To1** y 70 °C menor que el derivado **To2**.

Se ha observado además, la fuerte histéresis que presentan estos derivados, ya que el paso a líquido isotrópico sucede en dos etapas, debida probablemente a la presencia de dos polimorfos de cristalización con diferentes puntos de fusión lo que genera una situación de convivencia del líquido isotrópico y microcristales del polimorfo de mayor punto de fusión.

Los resultados obtenidos para los derivados sustituidos en las posiciones 3,8,13 se muestran en la Figura 114.

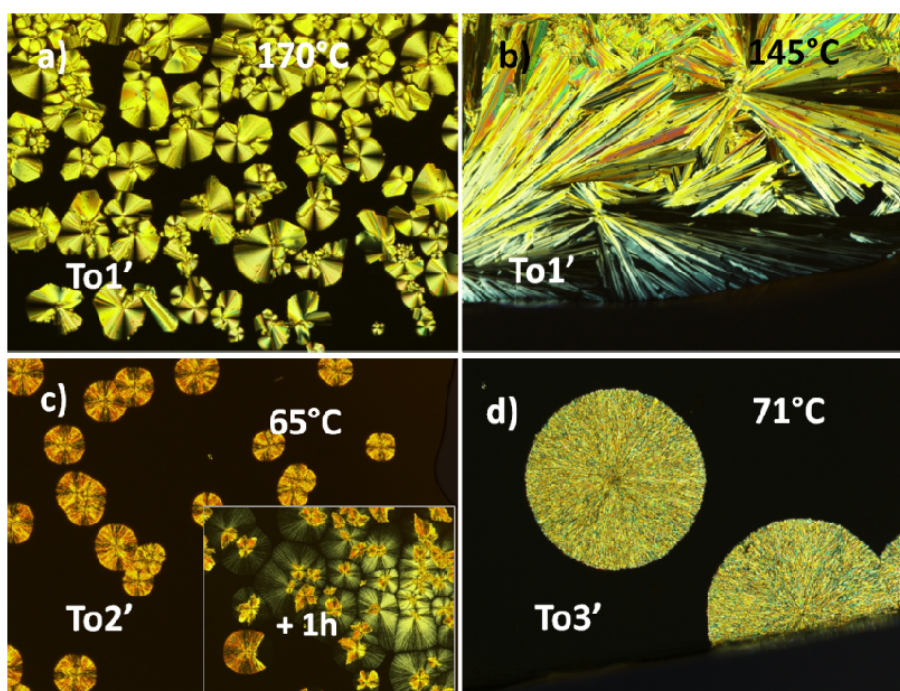


Figura 114: Texturas encontradas para los derivados **To1'** (a y b), **To2'** (c) y **To3'** (d) a sus correspondientes temperaturas. En la imagen c) se ha añadido una ampliación del aspecto de la muestra a la hora de empezar la cristalización.

El derivado **To1'** presenta una textura de alta temperatura que corresponde a una cristalización en forma de esferulitas, que evolucionan hasta transformarse en unas esferulitas de mayor tamaño perfectamente cristalizadas. El derivado **To2'** cristaliza

también en forma de esferulitas a una temperatura de 165 °C, siendo esta temperatura algo inferior a la fase de alta temperatura observada en **To1'**. Además, este derivado se comporta de manera muy particular, ya que mientras que todas las cristalizaciones observadas para estos compuestos son procesos rápidos, para **To2'** el proceso de cristalización de la muestra es un proceso que se extiende más allá de una hora para conseguir cristalizar toda la muestra. El derivado **To3'**, al igual que sucede con el resto de derivados 3,8,13 cristaliza en forma de esferulitas nuevamente, siendo la temperatura de cristalización mucho más baja que la de los derivados **To1'** y **To2'**.

Estos derivados presentan menos histéresis que sus isómeros de posición 2,7,12, ya que el paso a líquido isotrópico es muy rápido y sin apenas convivencia de los microcristales y el líquido.

Las diferencias entre los dos grupos de isómeros son notables. De manera general se puede decir que las temperaturas de cristalización observadas para los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12 son mayores que para sus derivados isómeros, presentando los primeros dos polimorfos de cristalización que dan como resultado la observación de dos texturas diferentes para estos derivados. Esta tendencia se mantiene para el derivado **To1'**, pero no para **To2'** y **To3'**. Como diferencia más notable cabe destacar la enorme diferencia de temperatura que existe entre las primeras cristalizaciones de los isómeros **To1** (205 °C) y **To1'** (170 °C), esta observación coincide con la publicada anteriormente por Pei y col.³⁵ En este trabajo, los investigadores corroboraban la enorme diferencia de temperaturas de transición observadas entre un par de isómeros 2,7,12 y 3,8,13 de Truxenona, siendo esta temperatura mucho mayor para el derivado sustituido en las posiciones 2,7,12. Achacan las diferencias observadas entre los isómeros a la presencia del momento cuadrupolar cuyo valor es casi 2 veces más negativo para el derivado sustituido en 2,7,12 que para su isómero de posición, lo que significa que la interacción electrostática entre dos moléculas adyacentes es mayor en el caso de los primeros.

En la Tabla 18 se recogen las temperaturas de fusión de los distintos sólidos como dato adicional para comprobar la afirmación anteriormente realizada:

Tabla 18:

Conector	Derivado	T ^a L.I (°C)*	T ^a Descomposición (°C)
Fenil	To1	213-232	> 400
	To1'	184-186	> 400
Decinil	To2	168-173	263
	To2'	121-125	306
Decil	To3	103-109	300
	To3'	102-104	394

*Temperatura de fusión del compuesto, el criterio elegido es que no se observa nada a través del microscopio con el polarizador puesto.

La tendencia comentada sobre estas líneas se observa claramente en los valores recogidos en la Tabla 18. Curiosamente, los derivados que presentan el conector alquílico son los que presentan un comportamiento más similar entre ellos.

2.5.2 Difracción de Rayos X

A la vista de los resultados tan parecidos obtenidos en la tendencia a cristalizar de casi todos los derivados en forma de esferulitas, se lleva a cabo un estudio de DRX a las temperaturas a las que se observan las diferentes texturas de los derivados con el fin de determinar si como se sospecha, las diferentes texturas observadas corresponden a polimorfos diferentes producidos por la variación de la temperatura.

Los tratamientos térmicos de la muestra se llevan a cabo calentando el producto hasta que está completamente fundido, es decir, se calienta 5°C por encima de la temperatura de fusión, y después se mantiene a la temperatura a la que se ha observado la textura durante cinco minutos tras los cuales se congela la estructura formada introduciendo dicha muestra en un congelador.

Los resultados obtenidos para los derivados sustituidos en 2,7,12 tras someterlos a un tratamiento térmico, como el anteriormente descrito, nos muestran la formación de estructuras columnares o laminares.

En la Figura 115 se muestran los resultados de DRX obtenidos para el derivado **To1** tras ser tratado térmicamente, manteniéndolo a 205 °C durante 5 minutos tras el fundido previo de la muestra.

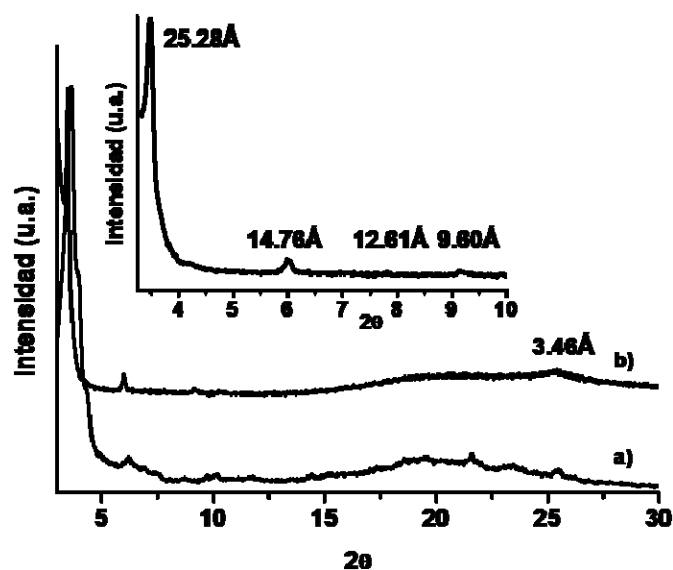


Figura 115: Patrones de DRX de **To1** como a) virgen, b) tratado térmicamente. Se ha incluido una ampliación para facilitar la observación de los detalles de b).

Los resultados de DRX obtenidos después del tratamiento térmico de **To1** son muy interesantes, ya que mediante dicho tratamiento se consigue obtener un sólido con un elevado grado de orden. Tras ser tratado a 200 °C y enfriado bruscamente cristaliza en una estructura de tipo columnar hexagonal, ya que el patrón de DRX se caracteriza por picos de difracción en la región de bajo ángulos $2\theta = 3.47^\circ, 5.98^\circ, 7.00^\circ, 9.17^\circ$, con un ratio $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}$ y que corresponde a los planos (100), (110), (-210) y (120) del espacio recíproco respectivamente. Además es posible distinguir un pico de difracción a $2\theta = 25.52^\circ$, que corresponde con una distancia de 3.49 Å, distancia típica de apilamiento π - π en estructuras de tipo columnar.

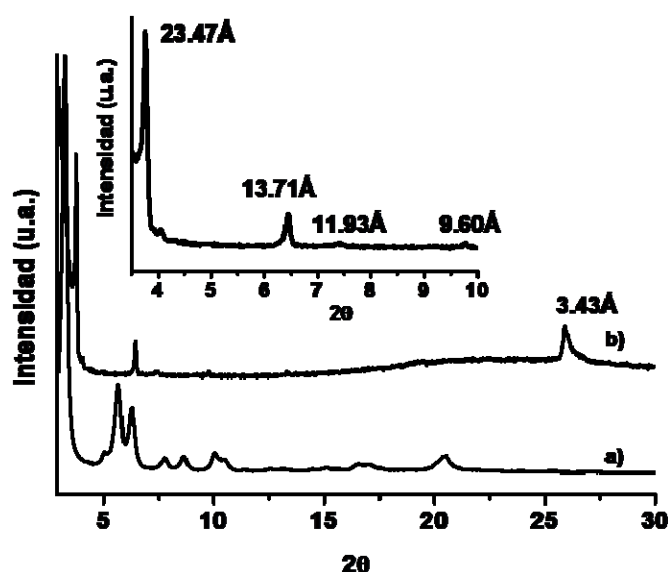


Figura 116: Patrones de DRX de **To2** como a) virgen, b) tratado térmicamente. Se ha incluido una ampliación para facilitar la observación de los detalles de b).

El derivado **To2** tras el tratamiento térmico, muestra un difractograma radicalmente diferente al obtenido para el sólido virgen. En este caso, al igual que pasa con el derivado **To1**, se puede fijar una estructura de tipo columnar hexagonal. Así tras calentamiento a 161 °C y enfriamiento brusco, se obtiene un difractograma (Figura 116) con una serie de picos en la región de ángulos bajos a $2\theta = 3.76^\circ, 6.44^\circ, 7.40^\circ, 9.78^\circ$ con una relación de $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}$ y que puede indexarse como los planos (100), (110), (-210) y (120), además, es posible observar un pico de intensidad media a $2\theta = 25.93^\circ$ que corresponde a una distancia de 3.43Å típica de apilamiento molecular en este tipo de estructuras como ya ocurría en el derivado **To1**, que presenta una distancia similar. La intensidad de este pico es indicativa de un alto grado de orden en la columna. Una vez más podemos comprobar que la presencia del triple enlace como espaciador entre el núcleo aromático y la cadena alquílica induce un mayor orden a las estructuras obtenidas.

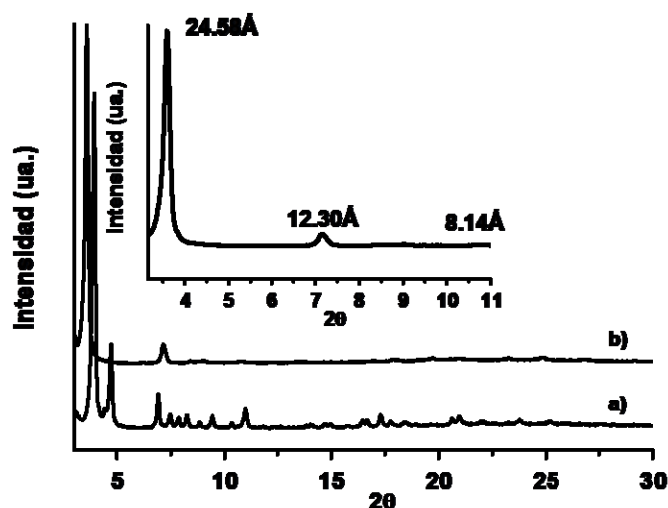


Figura 117: Patrones de DRX de **To3** como a) virgen, b) tratado térmicamente. Se ha incluido una ampliación para facilitar la observación de los detalles de b).

El mismo comportamiento se observa en el derivado **To3** (Figura 117), en el que tras el tratamiento térmico a 97 °C, la estructura cristalina cambia totalmente obteniéndose una nueva fase caracterizada por una serie de picos a $2\theta = 3.59^\circ$, 7.17° , 10.86° que corresponde a una relación de 1:2:3 y que estarían de acuerdo con una estructura laminar.

Los resultados obtenidos para los derivados sustituidos en 3,8,13 son algo diferentes, los patrones de DRX obtenidos después del tratamiento térmico se muestran en la Figura 118:

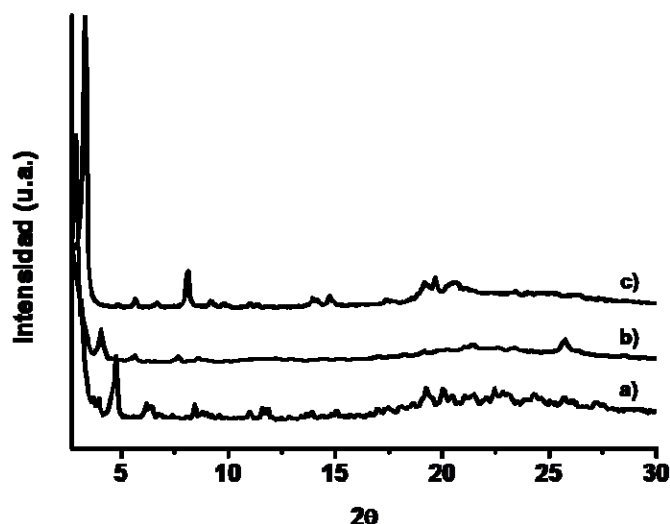


Figura 118: Patrones de DRX de los sólidos a) **To1'**, b) **To2'** y c) **To3'** tras el tratamiento térmico.

A diferencia de los resultados obtenidos para los derivados sustituidos en 2,7,12 que después del tratamiento térmico cristalizaban en una fase ordenada, los derivados con sustitución 3,8,13 cristalizan en fases con un menor grado de orden.

El derivado **To1'** como sólido virgen presenta un patrón de DRX amorfo que tras el tratamiento térmico a 170 °C, presenta un patrón de DRX de un sólido cristalino. Esta observación también es válida para el derivado **To2'**, ya que tras el tratamiento térmico a 65 °C (durante una hora) cristaliza en lo que parece ser una estructura de tipo columnar, en cuyo patrón de DRX destaca un pico a alto ángulo $2\theta = 25.75^\circ$, que en una correspondiente a una distancia de 3.45 Å, distancia típica de apilamiento molecular π .

El derivado **To3'** tras el tratamiento térmico a 71 °C parece mantener su estructura inalterada, aunque es posible que tras el calentamiento de la muestra se haya producido una orientación de la misma, ya que la relación de intensidad de los picos en los dos sólidos no es igual a la observada en el patrón del sólido virgen.

Mediante estos estudios comprobamos nuevamente la elevada influencia que produce el patrón de sustitución del núcleo en las propiedades de los materiales. Mientras que los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12 pueden ser perfectamente ordenados en estructuras columnares hexagonales o laminares, los isómeros 3,8,13 cristalizan en estructuras con bajo grado de orden.

La posibilidad de la ordenación de estos materiales en fases columnares a través del tratamiento térmico los hace potenciales candidatos para la preparación de dispositivos en los que la ordenación columnar sea crucial para el funcionamiento del mismo.

2.6 Introducción de grupos electro aceptores en la periferia de la plataforma

2.6.1 Espectroscopia UV-Visible y de fluorescencia

Como se ha comprobado anteriormente, la introducción en la periferia de grupos fuertemente electroaceptores produce un cambio drástico en las propiedades de agregación de estos materiales.

Una vez más se va a evaluar la influencia de la introducción de un conector con fuerte carácter electroceptor en la plataforma poliaromática estudiada, igual que se realizó para el truxeno, se registra el espectro de UV-Visible del derivado **To4**.

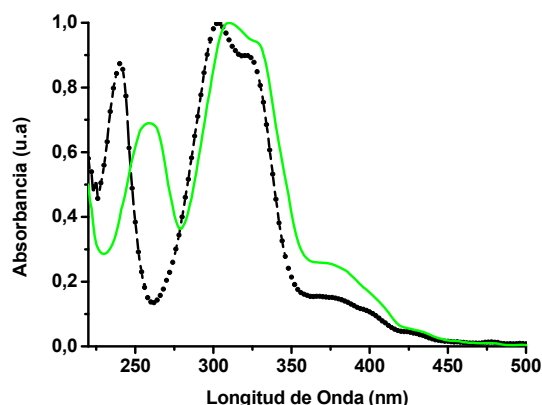


Figura 119: Comparación de los espectros de absorción UV-Visible de **To4** (rojo) y **To** (línea discontinua).

Como se puede observar en la Figura 119 la introducción de los grupos carbonilo en la periferia produce un desplazamiento mínimo de la banda de menor energía respecto a la truxenona sin embargo la banda de mayor energía sí sufre un desplazamiento notable. Este comportamiento contrasta con el observado para los demás derivados.

En la Tabla 19 se recogen los máximos de absorción de los derivados 2,7,12 con el fin de establecer una relación con los resultados obtenidos para el derivado **To4**.

Tabla 19:

Derivado	$\lambda_{1\max}(\text{nm})$	$\lambda_{2\max}(\text{nm})$
To1	267	363
To2	262	357
To3	244	341
To4	259	310

Medidas llevadas a cabo en DCM y con una concentración de $1 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

Mediante la caracterización de la fluorescencia del derivado **To4** vamos intentar determinar la influencia de la presencia del grupo carbonilo como conector en las propiedades de emisión de la molécula comparándolas con las emisiones previamente obtenidos para los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12.

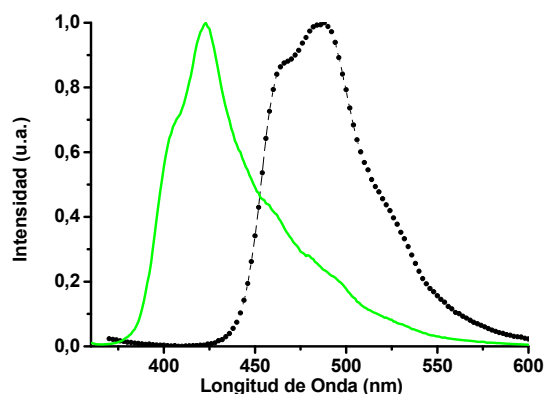


Figura 120: Espectros de fluorescencia a 10^{-5} M del derivado **To4** (línea continua) y de **To** (línea discontinua).

Como puede verse en la Figura 120, en la que se representan la emisión del derivado **To4** junto con la emisión de la truxenona a una concentración de 10^{-5} M, la introducción de los grupos carbonilo en la periferia de la molécula hace que la emisión de la misma sufra un fuerte desplazamiento hipsocrómico de 64 nm respecto de la Truxenona. Este resultado contrasta con el observado en los demás derivados de la truxenona estudiados en los que la emisión a esta concentración estaba dominada por la formación de agregados en estado excitado. Aparentemente la conexión de las cadenas alquílicas al núcleo central mediante grupos fuertemente electroaceptores, dificulta la agregación de estas moléculas en estado excitado. En la actualidad se están realizando estudios teóricos con el fin de racionalizar este comportamiento inesperado.

Tabla 20:

Derivado	$\lambda_{\max}(\text{nm})^*$
To	486
To1	539
To2	524
To3	506
To4	422

* Para una concentración del orden de $1 \cdot 10^{-5}$ M

Llama fuertemente la atención el hecho de que para el derivado homólogo de truxeno **Tr4** encontrábamos el comportamiento inverso ya que en ese caso la conexión de las cadenas a través de grupos carbonilo aumentaba la tendencia a formar excímeros respecto al resto de derivados.

Para evaluar el efecto sobre los niveles energéticos HOMO-LUMO de los grupos carbonilo de la periferia presentes en el derivado **To4** se lleva a cabo su voltametría cíclica.

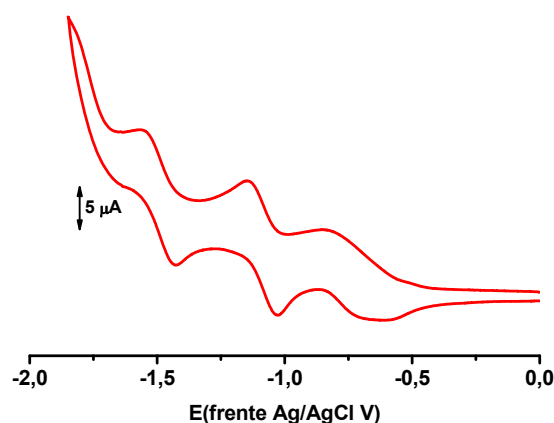


Figura 121: Voltametría cíclica del derivado **To4**. La medida de CV se han realizado utilizando DCM como disolvente, un electrodo Ag/Ag^+ de referencia y un electrodo de trabajo y un contra-electrodo ambos de platino y con una velocidad de medida de 100 mV/s.

En la Figura 121 se muestra la voltametría cíclica correspondiente al derivado **To4** presenta tres procesos de reducción quasi reversibles, con un primer potencial de reducción de -0.73V, a partir de este valor se puede estimar que el valor de energía para el orbital LUMO de este compuesto es de -3.67 eV. El fuerte carácter aceptor del conector hace este núcleo más deficiente en electrones tal como se refleja en la mayor facilidad de reducción de esta plataforma frente al resto de derivados. En la Tabla 20 se recogen los valores de los derivados **To1-4** con el fin de establecer una comparación en la influencia de los conectores y el valor energético de los orbitales frontera.

Tabla 21:

Derivado	E _{red} (V)	E _{LUMO} (eV)	E _{Gap} (eV)	E _{HOMO} (eV)
To1	-0.94	-3.46	2.42	-5.88
To2	-0.85	-3.55	2.35	-5.90
To3	-1.02	-3.38	2.39	-5.77
To4	-0.73	-3.67	2.65	-6.32

La disminución en energía del orbital LUMO del derivado **To4** es clara con respecto al resto de derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12. La diferencia de energías entre los niveles HOMO-LUMO en este derivado es mayor que para el resto de los derivados estudiados en esta posición de sustitución por lo que la presencia del grupo carbonilo produce también una estabilización del orbital HOMO de la molécula.

2.6.2 Agregación en disolución

Como se ha mencionado anteriormente los efectos electrónicos en los procesos de agregación permiten esclarecer en muchas ocasiones la naturaleza de las fuerzas intermoleculares implicadas en los mismos.

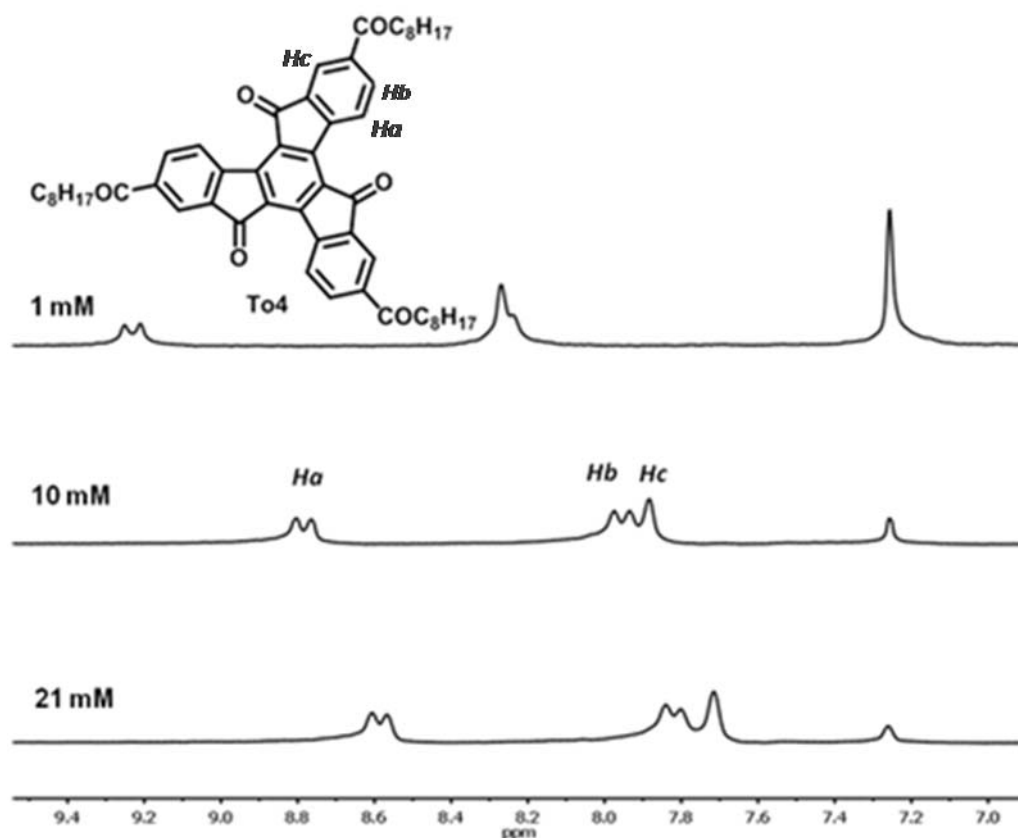


Figura 122: Estudio de ^1H -RMN en CDCl_3 a concentración variable del derivado **To4**.

En la Figura 122 se muestra el estudio de ^1H -RMN a concentración variable realizado sobre el derivado **To4**. En él es posible observar el comportamiento ya observado previamente en las demás truxenonas sustituidas en 2,7,12. La señal perteneciente al protón H_a (en meta al carbonilo de la plataforma) sufre un desplazamiento de casi una parte por millón entre concentraciones extremas de 20 mM ($\delta = 8.59$ ppm) y 0.17 mM ($\delta = 9.39$ ppm). Una vez más la señal correspondiente a singlete H_c correspondiente al protón en orto al carbonilo, sufre un desplazamiento muy fuerte, aunque menor que el de H_a , llegando a “saltar” al otro lado de la señal correspondiente al protón H_b .

En la Tabla 22 se recogen las constantes de agregación en CDCl_3 de los derivados sustituidos en las posiciones 2,7,12 para un rango de concentración de 20 a 0.2 mM.

Tabla 22:

Derivado	$K_a[M^{-1}]$	δ_m (ppm)	δ_{ag} (ppm)
To1	263.76	9.35±0.01	7.96±0.01
To2	61.36	9.21±0.01	7.96±0.02
To3	55.93	59.98±3.03	9.18±0.00
To4	87.72	9.41±0.00	7.71±0.05

La constante de agregación encontrada para el derivado **To4** es mayor que las constantes de agregación calculadas para los derivados **To2** y **To3**, este hecho refuerza la explicación previamente expuesta a cerca de las interacciones areno de tipo π - π que dirigen la agregación en disolución de la truxenona, porque como se ha discutido varias veces a lo largo del texto, la presencia de grupos funcionales electroatrayentes favorece este tipo de interacciones. Este comportamiento es opuesto al encontrado previamente para los derivados de truxeno, en los que la presencia del grupo carbonilo del derivado **Tr4** aumentaba notablemente frente a los derivados frente a los derivados **Tr2** y **Tr3**, resaltando la diferente naturaleza de las fuerzas que dirigen la agregación en ambas plataformas.

Una comparativa de las constantes de agregación de los derivados **To1-To4** permite de nuevo resaltar el elevado valor de K_a que presenta el derivado trifenilado **To1**, que supone una excepción en la serie de derivados tal como se observó en el estudio realizado sobre los derivados de truxeno. Este resultado confirma la elevada estabilidad que aportan los conectores fenilo en los agregados de tipo columnar, al bloquear de manera efectiva la traslación de las moléculas adyacentes dentro de las columnas formadas. Un análisis comparativo de los otros tres compuestos en la serie muestra un aumento de la constante de agregación al conectar las cadenas al núcleo central a través de grupos electronatrayentes. Esta tendencia es la que cabría esperar para una agregación dirigida por interacciones π - π , pues una disminución de la densidad electrónica de la plataforma disminuirá la repulsión entre las nubes electrónicas que se aproximan.

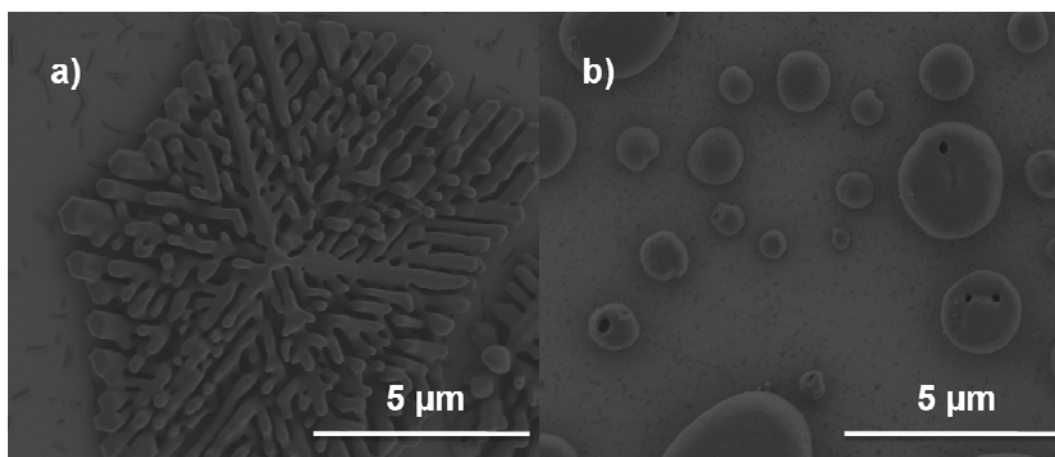


Figura 123: Imágenes de SEM del derivado **To4** en a) DCM/ metanol (85:15) y b) DCM/ hexano (33: 66).

Las imágenes de SEM (Figura 123) muestran un comportamiento diferente al observado para el resto de derivados. En este caso la polarización del medio con MeOH da lugar a la de estructuras de tipo helecho. Esta estructura, presenta una elevada superficie del material en contacto con el disolvente polar, muy llamativo si las comparamos con las fibras estrechas encontradas para los derivados **To1-3** sugiriendo una interacción diferente molécula-disolvente. De hecho estas estructuras tan definidas hacen pensar en una participación del disolvente en la organización de estas moléculas probablemente formando enlaces de hidrógeno con los conectores. En contraste la formación de esferas se puede inducir añadiendo un 66 % de hexano al medio de manera que se minimiza el contacto del material con el disolvente apolar. Dada la mayor polaridad de la molécula las interacciones solvofóbicas son más notables en la presencia de un disolvente apolar como es el hexano.

Para comprobar cómo afecta al empaquetamiento de las moléculas la presencia del grupo carbonilo, se realiza un experimento de DRX del derivado depositado desde una disolución concentrada de cloroformo.

2.6.3 Difracción de Rayos X

El patrón de DRX obtenido para **to4** como sólido virgen y mostrado en la Figura 124, presenta un pico intenso en la región de ángulo bajo a $2\theta = 3.20^\circ$ y un halo difuso a altos ángulos, destacando un pico a $2\theta = 25.89^\circ$ que corresponde a una distancia de 3.44 Å, distancia típica de apilamiento π - π . A pesar de que este difractograma muestra el patrón típico de un cristal líquido, el derivado **To4** es un sólido no fluido.

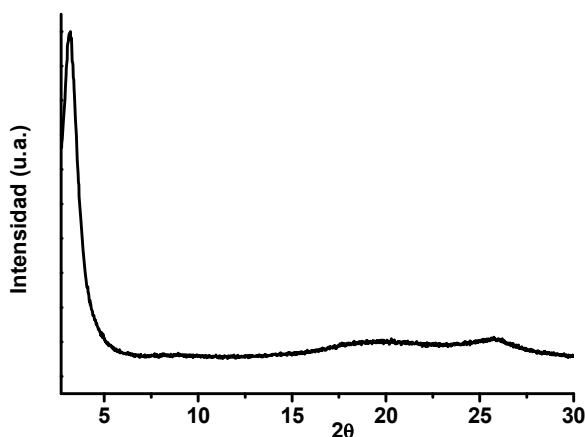


Figura 124: Patrón de DRX del derivado **To4**.

Debido a la similitud del patrón de DRX de **To4** con el de un cristal líquido, se realizó un estudio térmico del mismo para determinar la presencia de un posible mesomorfismo en este derivado.

El análisis termogravimétrico (TGA) previo a dicho estudio, muestra una descomposición mayor del 5% alrededor de los 200 °C para este material. Lo que indica una menor estabilidad del mismo si lo comparamos con el resto de derivados de truxenona estudiados. Como es habitual en estas muestras, los estudios de calorimetría diferencial de barrido muestran un complejo mesomorfismo con al menos tres picos de baja entalpia en el proceso de enfriamiento. Desafortunadamente, durante el estudio térmico utilizando el microscopio con polarizadores cruzados se determinó que el punto de fusión del material es de 260 °C, temperatura superior a la temperatura de descomposición mostrada en el TGA, por lo que el estudio no se pudo llevar a cabo.

2.7 Derivatización de la plataforma

El transporte de carga a través de un material es un factor crítico a la hora de obtener buenos resultados al implementar dicho material en un dispositivo. La diferencia energética entre los orbitales HOMO y LUMO es fundamental a la hora de elegir un sistema de inyección de carga en nuestro material y de influir de manera directa en el transporte de carga a través del mismo. Con esta perspectiva, la modulación de las propiedades electrónicas y ópticas del material se convierten en uno de los grandes retos en el campo de la electrónica orgánica.

Con el fin de modificar las propiedades electrónicas de los materiales sintetizados se ha llevado a cabo la derivatización de la plataforma de los derivados **To1** y **To1'** a través de una reacción de Knoevenagel para obtener los derivados **CN1** y **CN1'**, en los cuales los grupos carbonilo de la plataforma se han sustituido por grupos dicianometilenoaltamente electroaceptores.

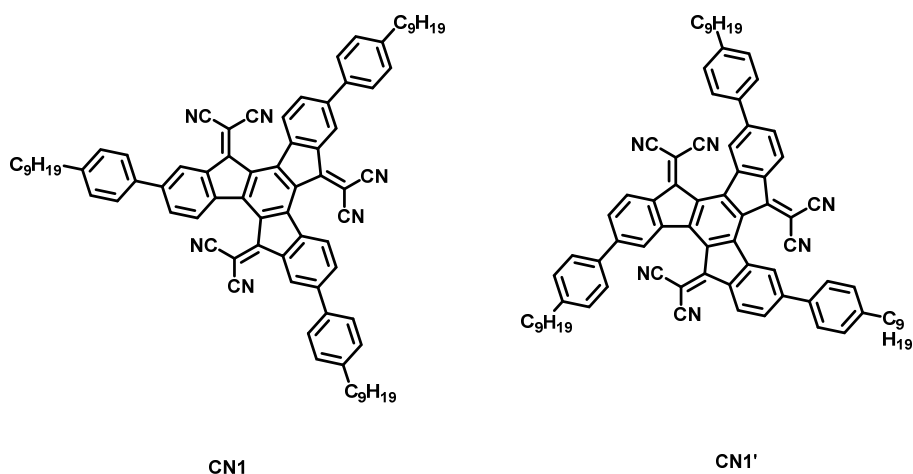


Figura 125: Estructuras de los derivados **CN1** y **CN1'**.

Inicialmente se registraron sus espectros de UV-Visible en disolución de diclorometano a una concentración de $1 \cdot 10^{-5}$ M.

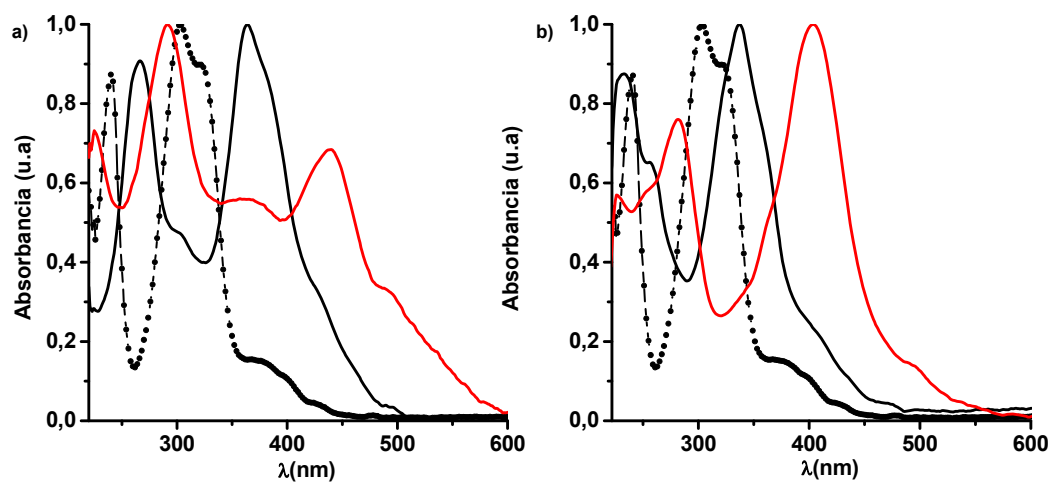


Figura 126: Espectros de UV-Visible de a) **To1** (negro) y **CN1** (rojo) y b) **To1'** y **CN1'** en DCM a una concentración de $1 \cdot 10^{-5}$ M. Se ha añadido el espectro de **To** (línea de puntos) como referencia.

En la Figura 126 se pueden ver los espectros de absorción UV-Visible de los derivados **CN1** y **CN1'** y de los derivados de truxenona **To1** y **To1'** que son sus precursores inmediatos. Se ha incluido el espectro de la truxenona como referencia. En la Tabla 23 se recogen los datos obtenidos:

Tabla 23:

Derivado	$\lambda_{1\max}$	$\lambda_{2\max}$	ϵ_1	ϵ_2
To	240	304	84080	96020
To1	267	364	72840	79160
To1'	233	337	67880	76280
CN1	291	440	44328	29940
CN1'	282	404	111120	145630

Como se puede observar espectros de absorción de los derivados **CN1** y **CN1'** presentan dos máximos de absorción típicos de las estructuras derivadas de truxenona. El aumento de conjugación efectiva que tiene lugar por la introducción del malononitrilo se ve reflejada en el elevado desplazamiento batocrómico que sufren los máximos de absorción de estos derivados respecto de sus precursores, **To1** y **To1'**, llegando a ser dicho desplazamiento de hasta 76 nm entre los derivados **To1** y **CN1**.

Una vez más se comprueba que la posición de sustitución de las cadenas periféricas es determinante en las propiedades finales del material, ya que el máximo de absorción de **CN1**, sustituido periféricamente en las posiciones 2,7,12 está desplazado batocrómicamente casi 40 nm respecto a su isómero **CN1'** sustituido en las posiciones 3,8,13. Es posible encontrar un hombro de absorción en ambos espectros que corresponde con la presencia de una banda de transferencia de carga intramolecular a 494 nm.

Cabe destacar que en ambos derivados obtenemos un borde de absorción óptica cercano a 600 nm, lo que demuestra que la extensión de la conjugación ha producido una disminución de la diferencia energética HOMO-LUMO, directamente relacionada con la longitud de onda del borde de absorción.

Una vez comprobado que se ha producido una variación energética de los orbitales frontera, llevamos a cabo una estimación del valor energético del orbital LUMO de la molécula a través de la voltametría cíclica de los derivados **CN1** y **CN1'**.

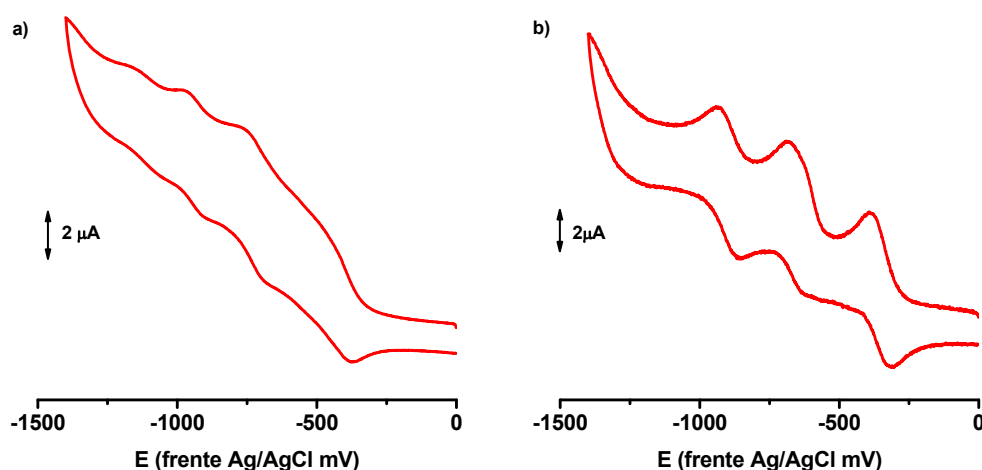


Figura 127: Voltametría cíclica de los derivados a) **CN1** y b) **CN1'**. Las medidas de CV se han realizado utilizando DCM como disolvente, un electrodo Ag/Ag^+ de referencia y un electrodo de trabajo y un contra-electrodo ambos de platino y con una velocidad de medida de 100 mV/ s.

En la Figura 127 se representan las voltametrías cíclicas de los derivados **CN1** y **CN1'**. Ambas voltametrías se han realizado bajo atmósfera de nitrógeno, ya que los procesos de reducción son altamente sensibles al medio oxidante del aire. Se ha empleado DCM como disolvente y un sistema de electrodos de Ag/AgCl como electrodo de referencia, un electrodo de trabajo de platino y un contraelectrodo también de platino. En estas condiciones hemos obtenido resultados muy diferentes para los dos derivados.

En la voltametría cíclica correspondiente al derivado **CN1** observamos procesos de reducción “cuasi”-reversibles, por lo que la estimación del potencial de reducción de este compuesto es aproximada, y tiene un valor de -0.39 V. Con el valor estimado del primer potencial de reducción calculamos que la energía del orbital LUMO es de -4.00 eV. En el derivado **CN1'** podemos observar un primer proceso de reducción reversible, en el que se puede estimar un potencial de semi-onda de -0.35 V, obteniéndose de este dato una energía de -4.05 eV para su orbital LUMO. Este resultado refleja la mayor facilidad de oxidación de esta molécula al funcionalizarla con grupos electron atrayentes. En la Tabla 24 se recogen los datos de potencial de reducción, energía del orbital LUMO, estimación de la diferencia energética HOMO-LUMO y energía del orbital HOMO de los derivados **CN1** y **CN1'** y sus precursores **To1** y **To1'**, de manera que podamos establecer una comparación de los valores para evaluar la influencia de la derivatización de la plataforma de truxenona.

Tabla 24:

Derivado	$E_{\text{red}}(\text{V})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$	$E_{\text{Gap}}(\text{eV})$	$E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$
To1	-0.94	-3.46	2.42	-5.88
To1'	-0.91	-3.49	2.55	-6.04
CN1	-0.40	-4.79	2.08	-6.87
CN1'	-0.45	-4.85	2.16	-7.01

De los valores de la Tabla 24 la primera conclusión que se puede extraer es el desplazamiento anódico que se ha producido como consecuencia de la derivatización, ya que el valor del potencial de reducción de los derivados ciano es 0.5 V más positivo que el de sus precursores derivados de truxenona. Esta diferencia en el potencial de reducción es un reflejo claro de la estabilización que se produce en el orbital LUMO en los derivados **CN1** y **CN1'** debido al fuerte carácter electroceptor de los grupos, siendo esta estabilización de más de un electrón voltio para los dos derivados frente a sus precursores con grupos carbonilo en la plataforma. Además el orbital HOMO se ve también estabilizado, aunque el efecto observado sobre él es menor que el que se produce sobre el orbital LUMO.

Al contrario de lo que se observaba anteriormente en los espectros de UV-Visible, aquí las variaciones de las propiedades electrónicas derivadas de la isomería de posición son más moderadas, ya que la diferencia de potencial de reducción entre los derivados isómeros **CN** y **CN1'** no es muy elevada y la energía de sus orbitales frontera es muy similar. Estos derivados no presentan emisión al ser irradiados con una longitud de onda correspondiente a su máximo de absorción UV-Visible. La presencia en los espectros de absorción de bandas de transferencia de carga de baja energía provoca que el rendimiento cuántico de emisión de estas moléculas sea muy pequeño.⁹⁰

Los patrones de DRX de ambos derivados muestran que son amorfos, probablemente al introducir el malononitrilo en la plataforma aromática se produce una fuerte distorsión de la planaridad de la misma que afecta de manera directa al empaquetamiento molecular. Este efecto también se observa en los espectro de ^1H -RMN que para ambos derivados no presentan dependencia de la concentración.

Aplicaciones

1. Sintonización de la emisión del derivado Tr2 para la obtención de luz blanca.

Como se ha explicado repetidas veces durante este trabajo la propiedad de autoorganización que presentan algunas moléculas orgánicas formando superestructuras unidimensionales (1D) mediante interacciones direccionales tales como enlaces de hidrógeno, apilamientos que involucren interacciones areno-areno han sido ampliamente estudiadas en las dos últimas décadas. Estas estructuras unidimensionales pueden además formar redes de fibras altamente interpenetradas que en algunas ocasiones pueden inmovilizar moléculas de disolvente produciendo la gelificación del disolvente. La morfología fibrilar tanto de los organogeles como de los xerogeles obtenidos por evaporación del disolvente presentan interesantes aplicaciones en campos como la electrónica orgánica,⁹¹ la ingeniería de tejidos⁹² o conmutadores moleculares,^{93,94} o sensores.⁹⁵

Mientras que la elección de un diseño molecular que provoque la gelificación de un disolvente y por lo tanto forme un organogel no está claro, ya que no está muy claro que es lo que induce la gelificación⁹⁶ o no de una molécula, el potencial de este tipo de sistemas es ampliamente conocido. En particular, las estructuras supramoleculares han atraído un gran interés desde el punto de vista de nuevas arquitecturas moleculares productoras de luz donde se puede producir una transferencia energética desde el organogel hasta una molécula dopante que actúe como aceptor. Desde el primer trabajo publicado a principios de la primera década del siglo XXI,^{97,98} se han explorado un elevado número de organogeles como plataformas para una transferencia de energía eficiente,^{99,100} con particular interés en el diseño de materiales con propiedades sintonizables de emisión.¹⁰¹⁻¹⁰⁴ Los emisores de luz blanca atraen gran interés debido al potencial de sus aplicaciones en dispositivos de iluminación. El intenso trabajo en el campo de los nuevos diodos emisores de luz blanca ha hecho que el número de artículos o revisiones bibliográficas dedicadas a este tema se haya incrementado fuertemente en la última década. Inicialmente los diodos emisores de luz blanca fueron utilizados en dispositivos basados en cristal líquido retroiluminados. Actualmente, los logros realizados en la mejora en las eficiencias obtenidas los hacen adecuados para la fabricación de fuentes emisoras de luz incandescentes ya que se ha mejorado notablemente la arquitectura de los

dispositivos, se ha ampliado el conocimiento en la síntesis de nuevos materiales y se han incorporado emisores electrofosforescentes.^{105,106}

Entre las diferentes moléculas de bajo peso molecular capaces de formar organogeles para producción de luz, las que más interés han despertado son aquellas que se organizan por apilamientos 1D de moléculas π -extendidas debido a que proporcionan un camino para la migración de energía al encontrarse los fotones confinados en un espacio bidimensional.¹⁰⁷

En este apartado se va a estudiar la posibilidad de sintonizar la emisión tanto del gel como del xerogel en ciclohexano del derivado **Tr2** fabricando con él una matriz orgánica con propiedades luminiscentes que se dopa con el colorante orgánico Rodamina B (**RhB**). Este colorante presenta un elevado rendimiento cuántico de fluorescencia que es función del disolvente en el que se estudia y de la temperatura (Figura 129).¹⁰⁸

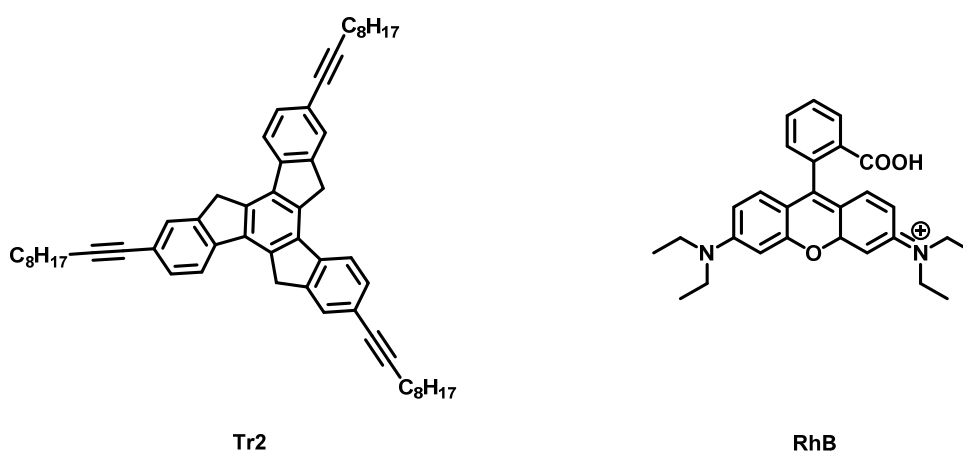


Figura 128: Estructuras del derivado **Tr2** y del colorante orgánico **RhB**.

En este sistema se plantea combinar las emisiones azul (monómero) y verde (excímero) asociadas a la emisión del derivado **Tr2** en estado gel o xerogel, con una emisión roja obtenida a partir de un dopante orgánico (**RhB**) para obtener una emisión de luz blanca por combinación de las tres componentes.

La preparación de los organogeles del derivado **Tr2** en ciclohexano han sido descritos en el Capítulo 2. En este caso utilizamos como soporte una cubeta de cuarzo de paso óptico de 5 mm para la preparación de los geles.

El proceso de dopado de cada muestra consiste en la adición de 10 μ l de una disolución de **RhB** de concentración adecuada previamente preparada en cloroformo, debido a la falta de solubilidad del colorante en ciclohexano. Los porcentajes de **RhB**

utilizado son (0.0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 mol %). Una vez añadido el dopante se repite de nuevo el proceso de calentamiento y enfriamiento de la muestra, obteniéndose finalmente el gel de **Tr2** con el porcentaje adecuado de dopado.

Primeramente, se lleva a cabo el estudio de los espectros de emisión del organogel de **Tr2** sin **RhB**. Excitando la muestra a $\lambda = 355\text{nm}$, el gel presenta un espectro de fluorescencia con dos bandas bien definidas ($\lambda = 425$ y 530 nm). La banda de menor intensidad corresponde a la emisión del monómero de la molécula y está centrada a 425 nm , mientras que la banda centrada a 530 nm corresponde a la emisión del excímero presente en el organogel. La presencia de estas dos bandas pone de manifiesto la existencia de dos especies, ya que anteriormente, se había determinado que **Tr2** en disolución diluida (del orden de 10^{-5}M) sólo presenta una banda de emisión correspondiente con el monómero (Figura 129).¹⁰⁹

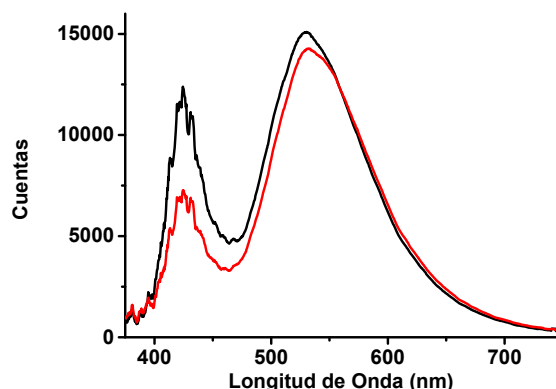


Figura 129: Espectros de fluorescencia del organogel usado como blanco antes (negro) y después (rojo) de ser irradiado durante 7 minutos.

El espectro de fluorescencia del organogel que se ha utilizado para las medidas coexisten dos especies emisoras, identificadas como monómero (425 nm , región del color azul) y excímero (530 nm , región del color verde), tras 7 minutos de irradiación láser (línea roja) sobre la muestra se observa una ligera disminución de la intensidad de fluorescencia del monómero.

A pesar de que las bandas observadas en el espectro de fluorescencia del organogel son prácticamente de la misma intensidad, la cantidad de excímero debe ser mayor que la de monómero, ya que según datos de la bibliografía el rendimiento cuántico de fluorescencia del excímero es mucho más bajo que el del monómero,¹¹⁰ por lo tanto para observar una emisión semejante la cantidad de moléculas formando

excímeros debe ser mayor que la que está emitiendo desde la especie monomérica. Para esta última especie se calculó un rendimiento cuántico de fluorescencia de 0.31.

Las medidas de decaimiento de fluorescencia se realizaron con longitudes de onda centradas en las bandas de cada especie (máxima población de los estados excitados emisores), mostrando ambas curvas de decaimiento un comportamiento multiexponencial y un tiempo de vida mayor asociado al excímero.¹¹¹ Dichas curvas se muestran en la Figura 130, en la que es fácilmente observable que el tiempo de vida media asociada al excímero es mayor que la asociada al monómero.

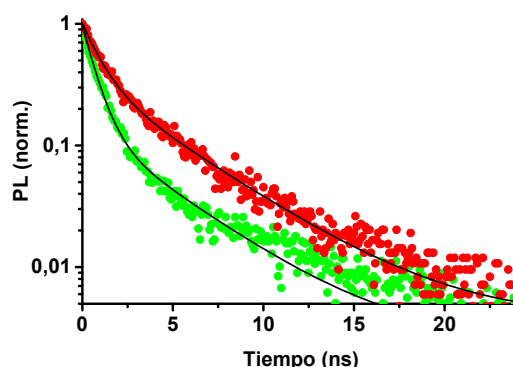


Figura 130: Curvas de fluorescencia resuelta en el tiempo (ns) correspondientes al excímero (rojo) y al monómero (verde) presentes en el gel usado como blanco.

Con el fin de determinar la evolución de cada una de las especies emisoras bajo irradiación láser continuada, se registraron las curvas de fluorescencia en función del tiempo. El órgano gel de **Tr2** presenta cambios perfectamente perceptibles en su fotoluminiscencia, mientras que la emisión debida al excímero se mantiene constante en el tiempo, la del monómero disminuye más de un 40% frente a su valor inicial, como puede observarse en la Figura 131.

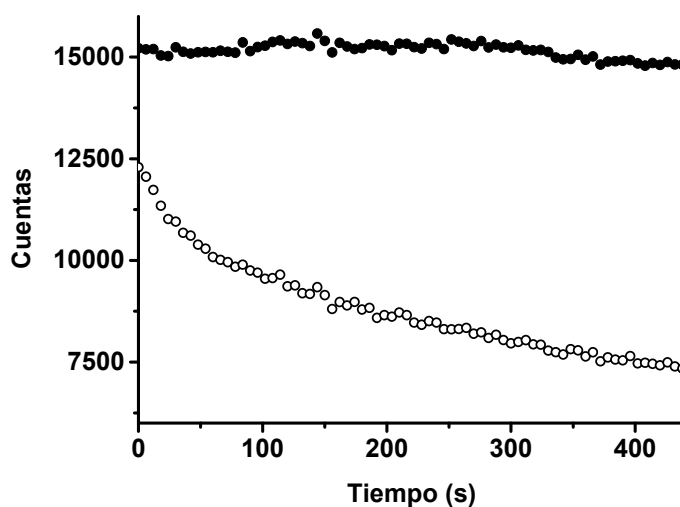


Figura 131: Monitorización de la fluorescencia en función del tiempo (s) del gel blanco del excímero (negro) y del monómero (blanco) para un tiempo de 7 minutos de irradiación ($\lambda_{\text{ex}} = 355$ nm).

Este efecto es de carácter local para la región irradiada y se puede ver a simple vista, ya que se forma una mancha oscura en el punto de irradiación, que desaparece en poco tiempo si se deja de irradiar la muestra. Además los cambios observados en la fotoluminiscencia no son debidos a la destrucción de la muestra por la radiación, ya que las propiedades de emisión se recuperan después de unos minutos en oscuridad. Tanto la fotoluminiscencia como el tiempo de recuperación de la muestra son dependientes de las condiciones de irradiación.

Para comprobar que los cambios de emisión observados en la especie monomérica no son debidos a las fluctuaciones del laser, se monitorizó la potencia del mismo, comprobando que se mantenía constante dentro de 5%, muy por debajo de los cambios observados para la intensidad de emisión del monómero.

Los cambios observados en las curvas de decaimiento de fluorescencia pueden ser explicados desde el punto de vista de la evaporación local del disolvente en la zona de irradiación, lo que favorece la agregación y por lo tanto la presencia del excímero. Esta hipótesis se ha corroborado preparando los xerogeles correspondientes a los respectivos organogeles mediante un proceso de evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente dentro de las cubetas. En este caso, se pudo comprobar que como la banda correspondiente al monómero disminuye drásticamente y presenta una intensidad menor que la del excímero.

El hecho de que no se observen cambios en fotoluminiscencia del excímero y sí un elevado descenso de la emisión del monómero se puede entender como un efecto debido al menor rendimiento cuántico del primero respecto del segundo, ya que un pequeño cambio en la participación del monómero en la fotoluminiscencia (y el correspondiente incremento en la proporción de excímero) puede inducir grandes cambios en la fotoluminiscencia de las especies con mayor rendimiento cuántico.

Como ya se ha podido observar anteriormente (Figura 129), la fotoluminiscencia de nuestro organogel presenta una componente azul debida a la emisión del monómero y una componente verde debida al excímero. Con el fin de proporcionar una componente roja al sistema utilizado, se añade una cantidad adecuada de **RhB** a cada una de las muestras siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental de este capítulo. La **RhB** es un colorante orgánico cuya banda de absorción solapa perfectamente con la banda de emisión del excímero (Figura 132), y nos proporciona un sistema dador-aceptor adecuado para la transferencia de energía.

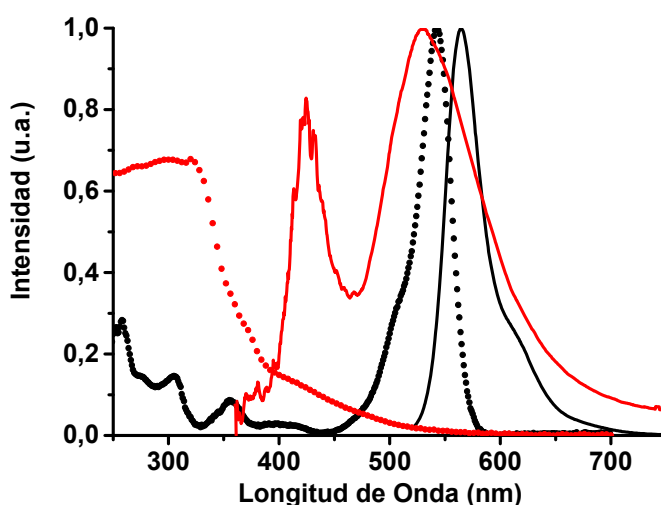


Figura 132: Espectros de absorción del organogel (puntos rojos) y de la **RhB** (puntos negros) y emisión del organogel (línea roja) y de la **RhB** (línea negra).

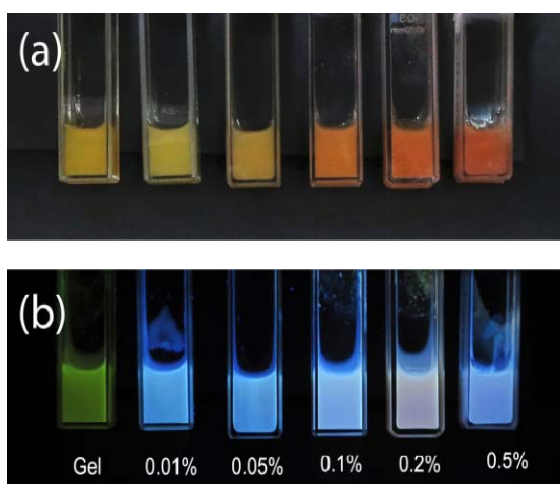


Figura 133: Colores apreciados en las distintas muestras bajo a) luz visible y b) luz ultravioleta de 255 nm.

En la Figura 133 se pueden observar los efectos directos de la adición de distintas cantidades de **RhB** sobre el gel estudiado, observando bajo irradiación UV el cambio de color de la emisión del gel desde el verde asociado a la emisión del excímero hasta el color blanco de la muestra que contiene un 0.2% mol de **RhB**.

Con la adición de la **RhB** se pueden apreciar una serie de cambios en las propiedades fotofísicas del organogel (Figura 134). El primer cambio que observado es un aumento de casi 10 veces en la fotoluminiscencia asociada al monómero, que además puede apreciarse a simple vista, una evolución en el del organogel desde el color amarillo para un 0% mol de **RhB** hacia un color rojo correspondiente con la muestra que contiene un 0.5% mol de **RhB** (Figura 134 a). Sin embargo, la emisión debida al excímero no se ve afectada. Concretamente, si observamos el espectro de la muestra que contiene una proporción de colorante del 0.2% mol, mientras irradiamos 10 minutos con luz UV ($\lambda = 355$ nm), se puede apreciar una disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia asociada al monómero y la aparición de una banda centrada a 580 nm asociada a la emisión de la **RhB**.

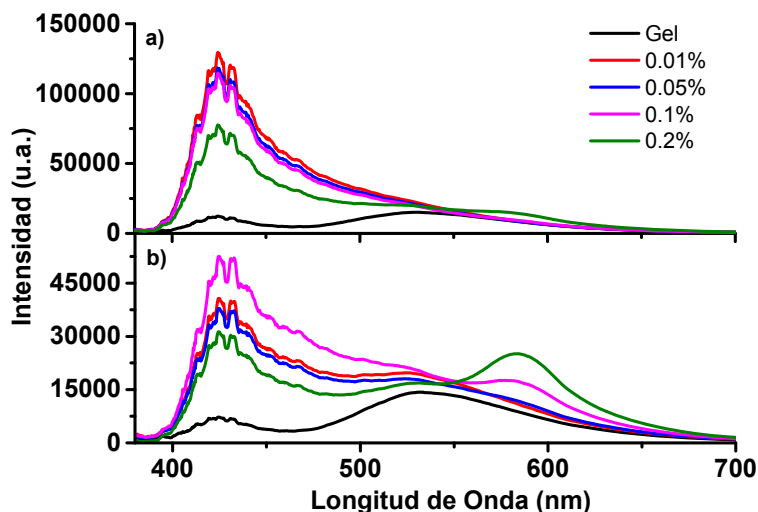


Figura 134: Espectros de emisión de gel conteniendo diferentes cantidades de **RhB** a) sin irradiación y b) después de 10 minutos de irradiación. Los distintos porcentajes de **RhB** se pueden leer en la leyenda.

La presencia de la banda de emisión de la **RhB** está claramente relacionada con los cambios estructurales en el sistema comentados anteriormente y se produce bajo iluminación de la muestra.

Aparentemente la elevada polaridad del dopante produce un efecto importante en la tendencia a agregarse de las unidades moléculas de **Tr2**, favoreciendo la presencia de la especie monomérica. El efecto de la polaridad en las propiedades de agregación del derivado **Tr2** fue ampliamente discutida en la sección correspondiente a la agregación de los derivados de truxeno (Página 73, Capítulo 2), observando una fuerte dependencia de las mismas de la polaridad del medio.

Para estudiar los posibles cambios morfológicos en las fibras del organogel responsables del comportamiento observado, se obtuvieron imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) de los xerogeles conteniendo 0% mol de **RhB** y 0.1% mol de **RhB**. Las imágenes muestran claramente cómo la adición del colorante orgánico disminuye el entrecruzamiento de las fibras confirmando una disminución del efecto de agregación debido al dopante (Figura 135).

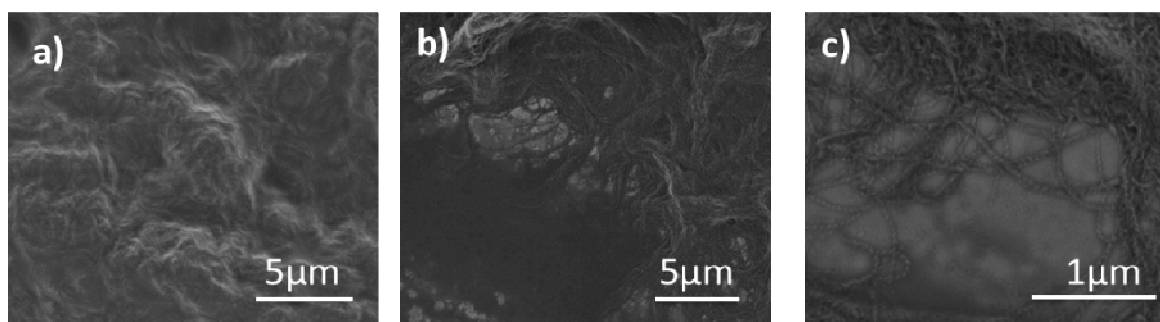


Figura 135: Imágenes de SEM correspondientes a los xerogeles con a) 0% mol de de **RhB**, b) 0.01% mol de **RhB** y c) ampliación de la imagen b.

Para descartar posibles efectos del dopante en el empaquetamiento molecular de las moléculas dentro de las fibras, se realizaron estudios de DRX en polvo del xerogel sin y con un 0.2% mol de **RhB** en su composición. Como puede verse en la Figura 136 ambos patrones de DRX son idénticos, demostrando por tanto que la presencia del colorante no influye en la manera de empaquetarse las moléculas

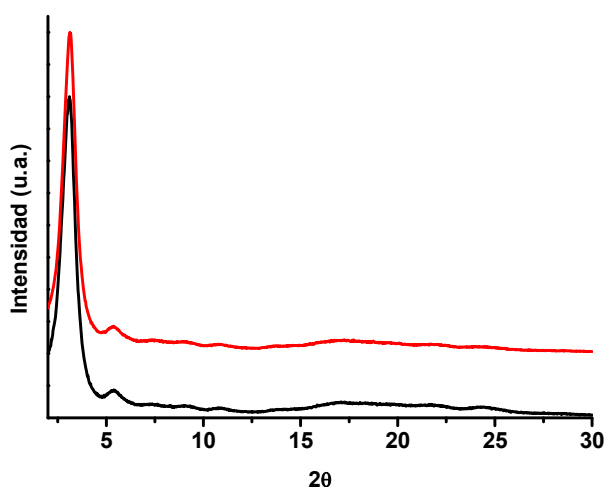


Figura 136: Patrón de DRX en polvo correspondiente a xerogel con a) 0% mol de **RhB** y b) 0.2%mol de **RhB**.

Para determinar la influencia de la presencia de **RhB** en la evolución de las especies emisoras del organogel en función del tiempo, se llevaron a cabo medidas de fotoluminiscencia dinámica de las tres especies que se monitorizaron simultáneamente, monómero, excímero y **RhB** (Figura 137). En el experimento realizado sobre la muestra que contiene un 0.2% mol de dopante, se puede ver como la disminución de la intensidad de emisión del monómero (Figura 137a) (asociada a la evaporación del disolvente) se ve acompañada por un aumento en la intensidad de emisión de la **RhB**

(Figura 137c), además de no observarse ninguna variación en la intensidad de emisión del excímero (Figura 137b) durante la medida.

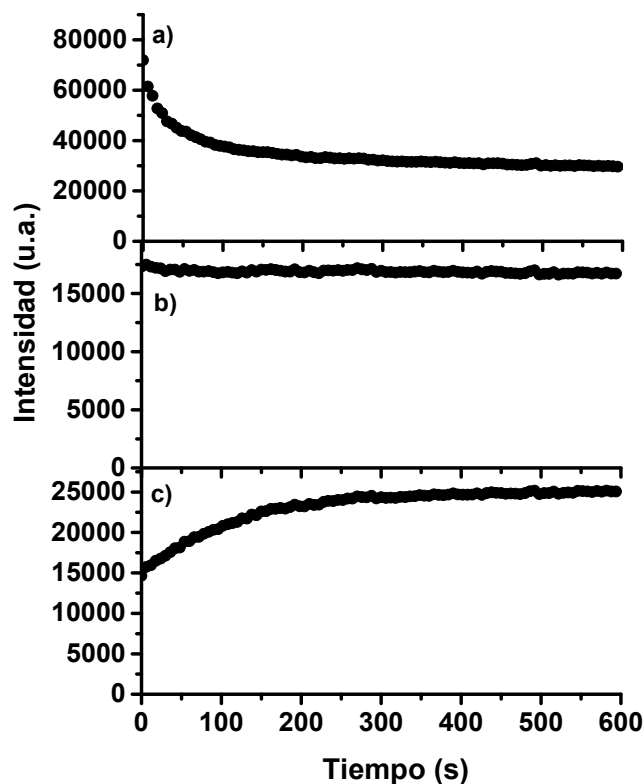


Figura 137: Monitorización de la intensidad de emisión en función del tiempo (10 minutos) de a) monómero, b) excímero y c) **RhB**.

La **RhB** no puede ser directamente excitada con la longitud de onda de trabajo (ya que irradiamos a una longitud de onda lejana a su máximo de absorción), por lo tanto la emisión observada debida al colorante debía venir de su excitación a través de un proceso de transferencia energética (RET) entre el excímero (dador) y la **RhB** (aceptor), de manera que al evaporarse el disolvente se produce una aproximación de las moléculas de dador y aceptor dando lugar a dicha transferencia energética (formación de una mancha oscura). La transferencia radiativa desde el excímero hasta las moléculas de **RhB** fue descartada, ya que no es dependiente de la distancia entre las moléculas, y por lo tanto debería estar presente desde el inicio de la irradiación y no ser función de la evaporación del disolvente.

La dinámica anteriormente mencionada se puede encontrar también en la muestra que hemos preparado como blanco, ya que se puede apreciar la aparición de una mancha oscura en el lugar donde se está iluminando la muestra, que desaparece al

dejar de irradiar la muestra, podemos recuperar la intensidad de emisión previa si volvemos a iluminar la muestra.

Para comprobar la reproducibilidad de las emisiones observadas tras la irradiación láser continua, se monitorizó simultáneamente la evolución de la fotoluminiscencia en función del tiempo para las tres especies emisivas (monómero, excímero y colorante) presentes en la muestra dopada con un 0.2 % mol de **RhB** antes y después de ser irradiados (Figura 138). La muestra se sometió a oscuridad durante 7 minutos, tras los cuales volvió a ser irradiada, observándose una recuperación del 80% de la emisión debida al monómero y a la **RhB**.

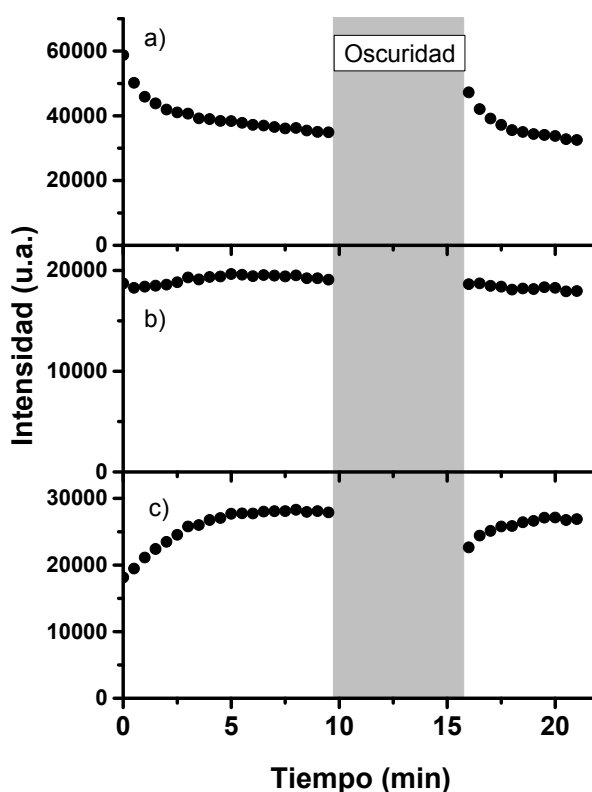


Figura 138: Monitorización simultánea de la evolución de la fotoluminiscencia de la muestra que contienen 0.2% mol de **RhB** de a) monómero, b) excímero y c) **RhB** en función de tiempo de irradiación UV, existiendo un periodo de 7 minutos de oscuridad antes de volver a irradiar.

Finalmente, se calcularon las coordenadas de color correspondientes a cada una de las muestras estudiadas situándolas en un CIE (Comission Internationale de l'Éclairage) (Figura 139). Con los datos colorimétricos extraídos de los espectros recogidos se confirmó un desplazamiento desde el verde hacía el azul cuando se añade la **RhB**. Bajo iluminación UV se puede observar una disminución de la emisión debida al

excímero y la aparición de la emisión asociada con la **RhB** que modifica claramente las propiedades del sistema haciendo posible obtener luz blanca para una concentración de **RhB** de 0.2% mol.

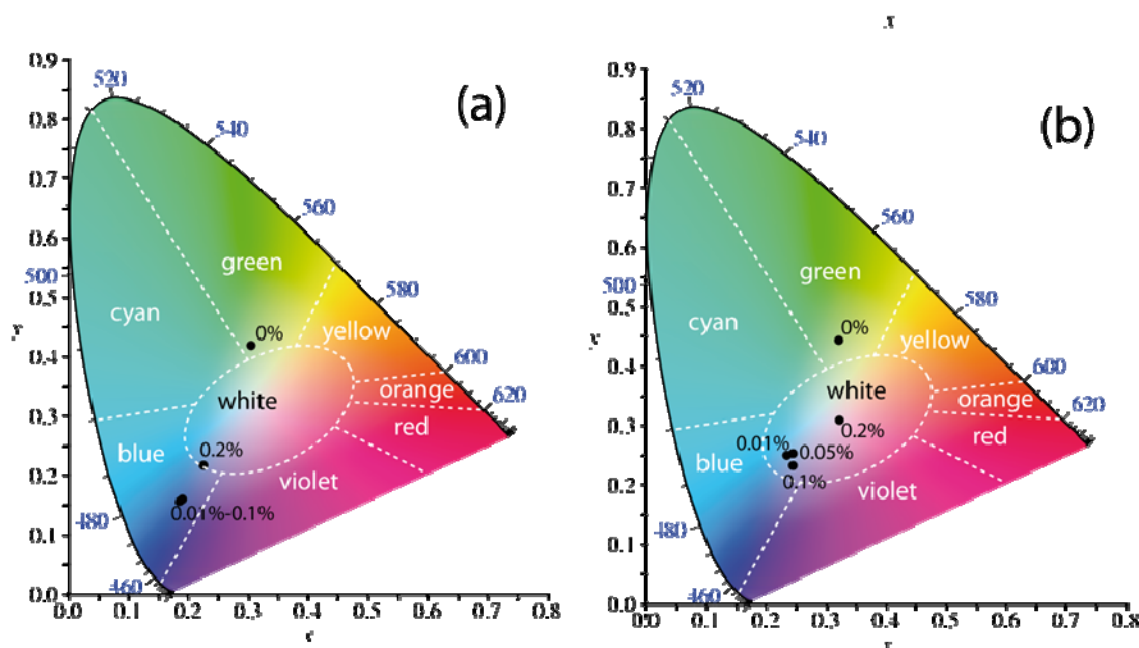


Figura 139: CIE 1931 diagrama cromático para la emisión de los organogeles conteniendo diferentes cantidades de **RhB** a) antes y b) después de 7 minutos de iluminación con luz UV.

Este experimento demuestra que la excitación de la **RhB** sigue un mecanismo no radiativo, por lo tanto nos encontramos ante un proceso de transferencia de energía (RET),¹¹² sin embargo, no se ha podido determinar aún qué tipo de mecanismo sigue dicha transferencia (Dexter, Förster,...) debido a la baja concentración de **RhB** en las muestras.

Con el fin de determinar el posible mecanismo de la transferencia de energía a través del que hemos observado la emisión de luz blanca, se realizan las medidas de decaimiento de fluorescencia del sistema para comprobar cómo de rápida es la dinámica de desexcitación que afecta al excímero. La desexcitación no radiativa del dador excitado es una de las características observadas para los procesos de RET. Sin embargo, no se observaron cambios respecto al sistema utilizado como blanco, lo cual contradice el tipo de transferencia propuesto. Por otro lado hay que tener en cuenta que la cantidad de aceptor (**RhB**) en el sistema es mucho menor que la de dador (excímero), casi 3 órdenes de magnitud menos de moléculas de colorante presentes en el sistema frente al dador (excímero de **Tr2**). Por lo tanto, la fracción de excímero actuando como dador es muy pequeña para ser detectada por técnicas resueltas en el tiempo.

Con el fin de determinar la viabilidad de estos nuevos materiales en su implementación en futuros dispositivos, se lleva a cabo el estudio de la fotoluminiscencia de los xerogeles correspondientes. Podemos observar que la emisión está dominada por la emisión debida al excímero (verde) (Figura 140). Para los xerogeles que contienen **RhB** se realizaron dos observaciones principales, por un lado el aumento de la intensidad de emisión del monómero respecto del excímero, confirma la hipótesis de la ruptura de la agregación de **Tr2** por parte del colorante que ya se había observado previamente en el organogel y en segundo lugar, la aparición de la banda de emisión a 580 nm asociada a la **RhB**, que evidencia la existencia de un proceso de transferencia de energía entre el dador y el aceptor que se han aproximado debido a al colapso sufrido por la estructura del organogel.

La combinación de estos dos efectos, que se van produciendo paulatinamente a medida que se aumenta la concentración de colorante en la muestra, proporciona un método mediante el cual se puede sintonizar el color del sistema.

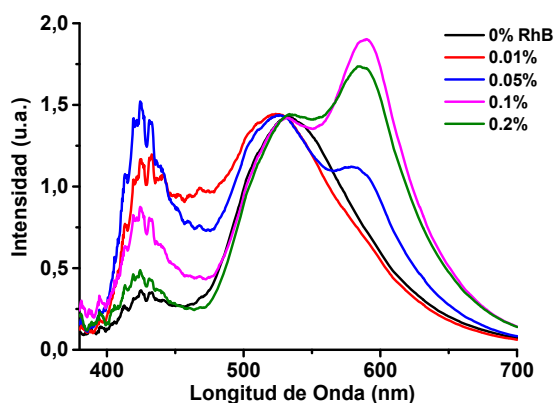


Figura 140: Espectros de emisión de los xerogeles correspondientes a los geles anteriormente estudiados. El %mol de **RhB** que contienen puede verse en la leyenda.

Con estos nuevos datos se colocaron cada una de las muestras en sus correspondientes coordenadas en el diagrama cromático (Figura 141) pudiéndose comprobar la transición anteriormente comentada desde el verde característico de la emisión del xerogel hasta valores que se encuentran dentro de la región del blanco por adición de **RhB**, que finalmente vuelven al amarillo-verde inicial al incrementarse la concentración de **RhB**.

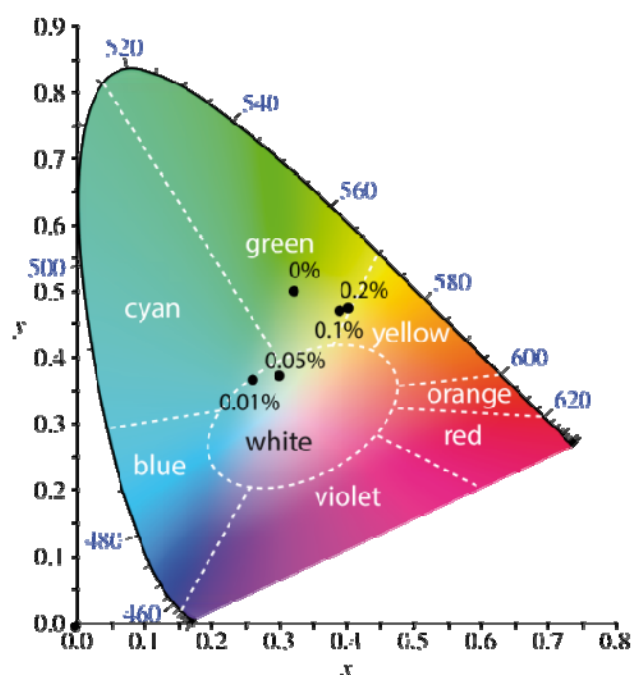


Figura 141: CIE 1931 diagrama cromático para la emisión de los xerogeles conteniendo diferente cantidades de **RhB**.

Se ha demostrado que es posible sintonizar la emisión del derivado **Tr2** tanto en estado gel como en estado xerogel a través del dopado del sistema con diferentes cantidades de **RhB** que actúa como aceptor en dichos sistemas. La emisión del dopante se produce desde la especie excímero (dador) a través de un proceso de transferencia de energía intermolecular, localizada en el punto de excitación del sistema.

Cabe destacar que la influencia de la **RhB** en el estado de agregación del derivado **Tr2** es fundamental para la obtención de emisión blanca, ya que modifica el ratio de emisión monómero/excímero

El interés actual que existe tanto en los dispositivos que trabajan en estado sólido como en los emisores blancos, hacen de este proceso de sintonización de la emisión de **Tr2** hasta conseguir luz blanca en estado xerogel, de un resultado con aplicaciones potenciales.

2. Medidas de movilidad electrónica

En los últimos años la electrónica orgánica ha experimentado un gran avance debido a las intensas investigaciones que se están llevando a cabo en este campo de investigación. La presencia en el mercado de dispositivos basados en electrónica orgánica como algunos modelos de OLEDs, o células solares hacen que la gente esté

cada vez más familiarizada con este tipo de dispositivos, y empieza a visualizar las grandes posibilidades que abre la electrónica orgánica para la fabricación de otro tipo de dispositivos como por ejemplo el periódico electrónico (e-paper). Esta nueva clase de dispositivos no podrían ser fabricados con los semiconductores inorgánicos tradicionales basados en silicio y otros metales ya que las ventajas que aportan los semiconductores orgánicos como son por ejemplo la flexibilidad del propio dispositivo, son intrínsecos al concepto de estos nuevos dispositivos.

En el funcionamiento de todos estos dispositivos el transporte de carga es el proceso principal. La eficiencia en este transporte de los portadores de carga dentro de los semiconductores orgánicos, cuantificado por la movilidad de los portadores de carga, es un parámetro clave a la hora de fabricar dichos dispositivos. La movilidad de los portadores de carga μ refleja la movilidad de los portadores de carga (huecos o electrones) en presencia de un campo eléctrico aplicado, mediante la relación:

$$\vec{v} = \mu \vec{E} \quad \text{Ecuación 4}$$

La mayoría de los esfuerzos realizados sobre este campo se basan en aumentar la eficiencia de este transporte de carga, y por tanto de aumentar el valor de la movilidad en los semiconductores orgánicos y así hacerlos competitivos. Actualmente, existen algunos ejemplos de moléculas orgánicas que sobrepasan el valor de movilidad del silicio amorfo ($1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) empleado actualmente para la fabricación de paneles solares. Uno de los factores que más afectan a este parámetro es la estructura del material semiconductor, ya que el mecanismo de transporte de carga consiste en “saltos” del portador de carga de una molécula a otra.

A pesar de que los valores de movilidad actuales son aceptables, las principales limitaciones en el uso de moléculas orgánicas como semiconductores en la fabricación de dispositivos, radican en problemas con la estabilidad o la procesabilidad de dichas moléculas.

La característica estructural común que presentan las moléculas orgánicas con propiedades semiconductoras es un núcleo π extendido que proporciona una elevada movilidad de los electrones. Las moléculas conjugadas ricas en electrones se comportan como semiconductores de tipo p en el que los portadores de carga son huecos, mientras que las moléculas conjugadas deficientes en electrones presentan semiconducción de tipo n, siendo en este caso los portadores de carga electrones. Los semiconductores orgánicos de tipo n son más escasos que los de tipo p ya que presentan una serie de inconvenientes propios, ya que los electrones pueden ser atrapados por oxidantes presentes en el ambiente como son el oxígeno y el agua.

Independientemente del tipo de semiconductor al que nos refiramos, la magnitud del acoplamiento electrónico (integral de transferencia), que expresa la facilidad de transferencia del portador de carga entre dos moléculas adyacentes, es crucial en el proceso de transporte de carga. La integral de transferencia es muy dependiente de la posición relativa que ocupan las dos unidades que intervienen en el proceso, y por tanto en la eficiencia del transporte de carga. Los sólidos cristalinos están perfectamente organizados ofreciendo por tanto elevados valores de movilidad de cargas, sin embargo su procesamiento es complejo ya que son frágiles, por otro lado el desorden asociado a los sólidos amorfos favorece su procesabilidad pero genera unos bajos valores de movilidad. Teniendo en cuenta estas limitaciones, el carácter blando y de autoorganización que caracteriza a los cristales líquidos, los hace unos candidatos muy prometedores para su implementación en dispositivos como semiconductores con altas movilidades, ya que los cristales líquidos se pueden alinear fácilmente mediante procesos de disolución o de fundido, facilitando su procesamiento, y lo que es más importante, poseen la cualidad de autorepararse, de manera que se minimizan los defectos estructurales que atrapan los portadores de carga.

Las mesofases que caracterizan a los cristales líquidos son fases termodinámicamente estables que presentan un grado de orden intermedio entre el líquido isotrópico y el sólido cristalino. Este interesante comportamiento puede ser inducido en cierto tipo de moléculas por acción de la temperatura o de disolventes. En particular los cristales líquidos discóticos, compuestos por un núcleo central rígido rodeado de cadenas alquílicas largas, son unos materiales muy prometedores en el campo de la electrónica orgánica. En las mesofases características de este tipo de materiales, las moléculas discóticas se apilan unas encima de otras, generando estructuras de tipo columnar altamente ordenadas en las que el solapamiento de los orbitales π de moléculas adyacentes favorece la formación de un camino unidimensional para la migración de las cargas (Figura 142).

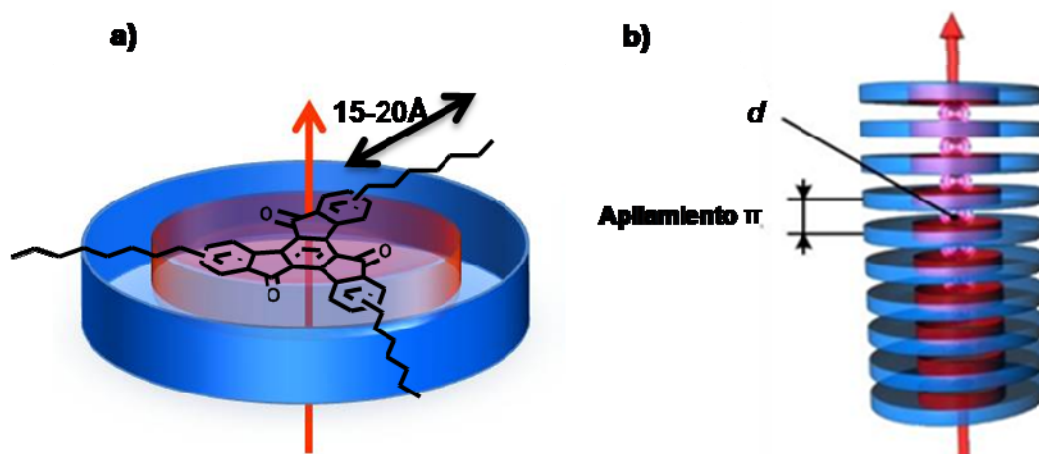


Figura 142: Representación gráfica de a) una molécula discotica perpendicular a la dirección de la migración de carga y b) apilamiento molecular π en el que se puede observar el solapamiento orbital π - π .

Existen diferentes estrategias para lograr un mayor orden dentro de estos sólidos, así como reducir la distancia intermolecular dentro de las columnas.¹¹³⁻¹¹⁵ La introducción por ejemplo de grupos fenilo como conectores bloquea los movimientos de rotación y traslación dentro de las columnas.¹¹⁶⁻¹¹⁸ También se pueden introducir grupos funcionales que favorezcan interacciones direccionales (enlaces de hidrógeno)¹¹⁹⁻¹²¹ o disposiciones helicoidales que aumenten el orden de la estructura.^{116,122}

Los derivados de truxenona discutidos durante este trabajo presentan estructuras de tipo columnar que es posible ordenar en fases columnares hexagonales o laminares a través del tratamiento térmico adecuado, además se ha encontrado que algunos de estos derivados tienen unas distancias de apilamiento pequeños, lo que los convierte potencialmente en los mejores candidatos para realizar medidas sobre ellos. La presencia de conectores fenilo en la estructura de **To1** hacen que, tras ser tratado térmicamente, presente una estructura columnar hexagonal con una distancia de apilamiento moléculas de 3.46 Å, al igual que sucede con el derivado **To2**, que tras el tratamiento térmico adecuado se organiza también en una fase columnar hexagonal, la presencia de los conectores etinilo favorece la aproximación entre las moléculas siendo la distancia de apilamiento de 3.43 Å. Finalmente el derivado **To2'** se organiza en una fase columnar que además presenta una distancia de apilamiento de 3.45 Å. Los derivados **To1'** y **To3'** también se organizan en fases columnares, siendo más ordenada la de **To3'**.

Como se ha comentado anteriormente, el parámetro clave que determina la eficiencia en el transporte, de un material semiconductor orgánico en un dispositivo

electrónico y optoelectrónico es la movilidad de sus portadores de carga (μ), parámetro que está directamente relacionado con el campo eléctrico aplicado y la velocidad con la que se mueven las cargas (Ecuación 4).

En las décadas pasadas se han utilizado diferentes técnicas para medir la movilidad de carga a través de estructuras columnares, estas técnicas son denominadas como “*time of flight*” (TOF)¹²³, “*space charge limited current*” (SCLC)¹²⁴, o “*field effect transistors*” (FET).¹²⁵

Durante mi estancia predoctoral realicé medidas de las movilidades electrónicas utilizando la técnica SCLC en el laboratorio del Prof. Golemme en la Universidad de Calabria.

En las medidas realizadas mediante esta técnica, la movilidad de carga se calcula a partir de la respuesta corriente-potencial de una película de material orgánico situado entre dos electrodos, es decir, utilizamos una configuración de tipo diodo para realizar las medidas. Esta respuesta corriente-potencia presenta dos comportamientos característicos, una región lineal a bajo potencial que corresponde a una respuesta óhmica del material y de una segunda región casi cuadrática a potenciales mayores que representa la región con régimen SCLC (Figura 143). A continuación se muestra una típica representación gráfica extraída de un experimento llevado a cabo mediante esta técnica.

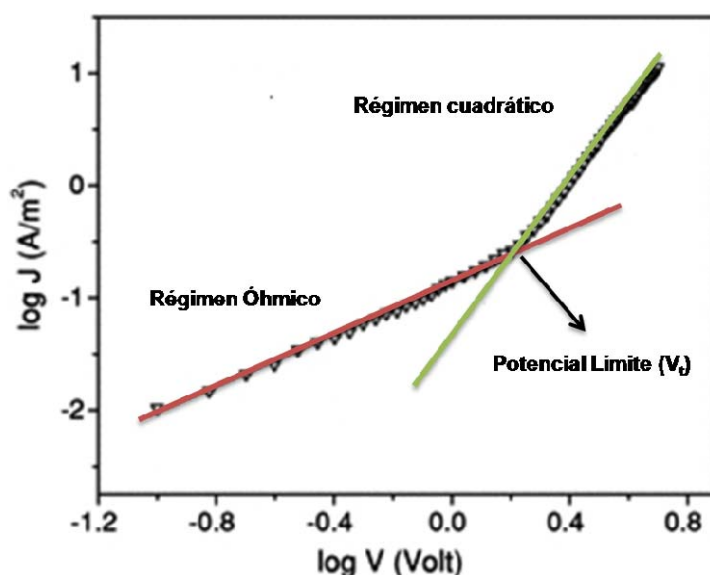


Figura 143: Representación gráfica obtenida de una medida de movilidad de carga utilizando la técnica de SCLC. La línea roja representa la región óhmica o lineal y la línea verde representa la región cuadrática. El punto de intersección de las dos líneas representa el potencial límite donde comienza la región de SCLC, V_t .

Mientras que la corriente en la región lineal depende de dos parámetros desconocidos para el material como son la densidad de portadores de carga y la

movilidad de carga, en la región de SCLC la corriente observada depende exclusivamente de la movilidad de las cargas, además de parámetros conocidos como la constante dieléctrica del material o su geometría, por lo tanto las medidas de corriente en esta región permiten calcular dicha movilidad de los portadores de carga.

En esta región se utiliza la ecuación denominada ecuación de Mott-Gurney¹²⁶ para estimar el valor de la movilidad.

$$J = \frac{8}{9} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{v^2}{d^3} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde J representa la corriente medida, ϵ_0 la permitividad medida en el vacío y ϵ_r es la constante dieléctrica del material.

Además, el parámetro denominado V_T , necesario para calcular la movilidad de carga y que se define como el punto en el que cambia la tendencia de la curva de lineal a cuadrática, viene definido por la Ecuación 3.

$$V_T = \frac{8}{9} \frac{en}{\epsilon_r \epsilon_0} \frac{d^2}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad \text{Ecuación 6}$$

La comprobación de si una medida realizada por esta técnica es buena o no consiste en comparar el valor teórico y experimental de V_T , una buena concordancia entre estos dos valores indica que se ha realizado una buena medida.

Una condición importante que hay que tener en cuenta a la hora de usar este método de medida es que la inyección de cargas en el material, ya sean huecos o electrones, debe seguir un comportamiento óhmico. Una de las principales limitaciones de la técnica de SCLC es que los portadores de carga deben ser inyectados desde los electrodos adecuados para cada material, contribuyendo así a la corriente de SCLC. En concreto para tener una buena inyección de tipo óhmico en el material la diferencia energética entre este y el electrodo debe ser ≤ 0.3 eV.

La relativa contribución de la conductividad de los portadores de carga se debe controlar a través de la función de trabajo del metal elegido como electrodo. Para medidas de movilidad de huecos el metal elegido debe tener una función de trabajo que solape en la medida de lo posible con la energía del orbital HOMO del semiconductor orgánico utilizado (semiconductor tipo p), mientras que para las medidas de movilidad de electrones el solapamiento de dicha función de trabajo es con el orbital LUMO del material (semiconductor tipo n).

Las celdas usadas para las medidas de SCLC se preparan utilizando dos sustratos de vidrio con diferente conductividad, uno de ellos se obtiene litografiando un vidrio que contiene una película de óxido de indio y estaño (ITO) con el fin de obtener electrodos de $1\mu\text{m}$ de ancho, el otro electrodo se prepara por evaporación del metal adecuado a alto vacío (mayor de $1\cdot 10^{-7}$ mbar). Para las medidas realizadas sobre los derivados de truxenona se eligen como metales el magnesio y el aluminio, cuyas funciones de trabajo son 3.66 eV y 4.08 eV respectivamente.

Una vez preparados, los electrodos de ITO se someten a un proceso de lavado que consiste en ciclos de sonicación en diferentes medios(detergente, agua destilada, acetona e *iso*-propanol) y por último se secan en un horno a vacío a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 horas.

Los dos sustratos se pegan utilizando unos separadores esféricos de $5\mu\text{m}$, para controlar de manera adecuada el grosor de la celda, que será convenientemente medido posteriormente (Figura 144

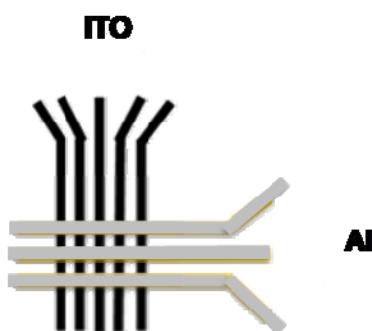


Figura 144: Representación esquemática de una celda para realizar medidas de SCLC. Los electrodos elegidos son ITO y aluminio (Al).

Finalmente el espesor de la celda vacía se mide utilizando un espectrofotómetro UV-Visible. La luz pasa a través de los vidrios utilizados que se encuentran situados de manera perpendicular al haz de luz que proviene de espectrofotómetro (Figura 145a), como resultado de la interferencia se obtiene un patrón consistente en máximos y mínimos de interferencia (Figura 145b).

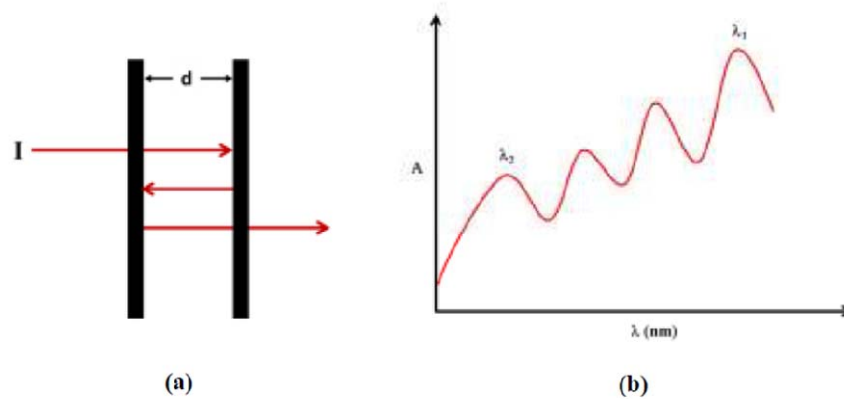


Figura 145: a) Reflexión interna de la luz en la celda y b) gráfica resultante de dicha interferencia.

Usando este patrón podemos calcular de manera sencilla el espesor de la celda usando la Ecuación 4:

$$d = \frac{x\lambda_1\lambda_2}{2n(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde d es el espesor de la celda, n es el índice de refracción del aire ($n \sim 1$), x es el número de máximos existente entre λ_1 y λ_2 .

Para obtener la interferencia de la luz con la muestra se han utilizado longitudes de onda que varían entre 900 nm y 1500 nm.

Finalmente, la celda se rellena con el material orgánico elegido. Con ayuda de una placa calefactora se calientan tanto la celda como el material semiconductor a la temperatura de fusión de este último, que introduciéndose en la celda por capilaridad entre los dos electrodos (Figura 146). Una vez que todos los electrodos están cubiertos por el material semiconductor la celda se deja enfriar hasta que alcanza la temperatura ambiente.

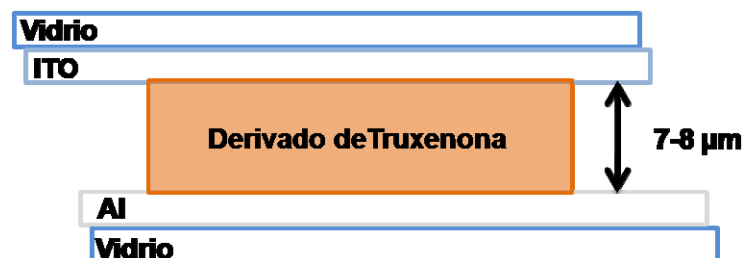


Figura 146: Representación esquemática de las celdas de medida utilizadas para las medidas.

Las medidas de corriente se han realizado utilizando un electrómetro KEITHLEY 6517A, aplicando voltajes variables y recogiendo los valores de corriente. Este equipo se muestra en la (Figura 147).

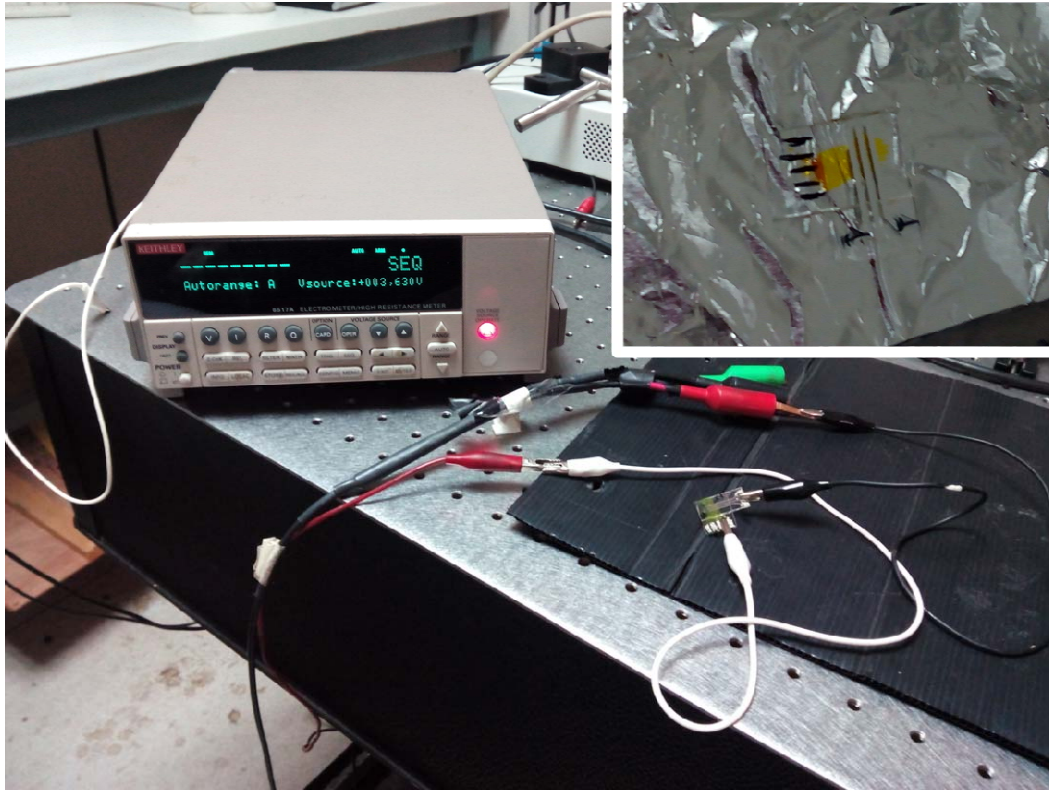


Figura 147: Electrómetro utilizado para realizar las medidas de corriente sobre las celdas. Se ha incluido una ampliación en la que se puede ver claramente la configuración de la celda utilizada.

En la Figura 148 se representan los materiales objeto de estudio durante estas medidas.

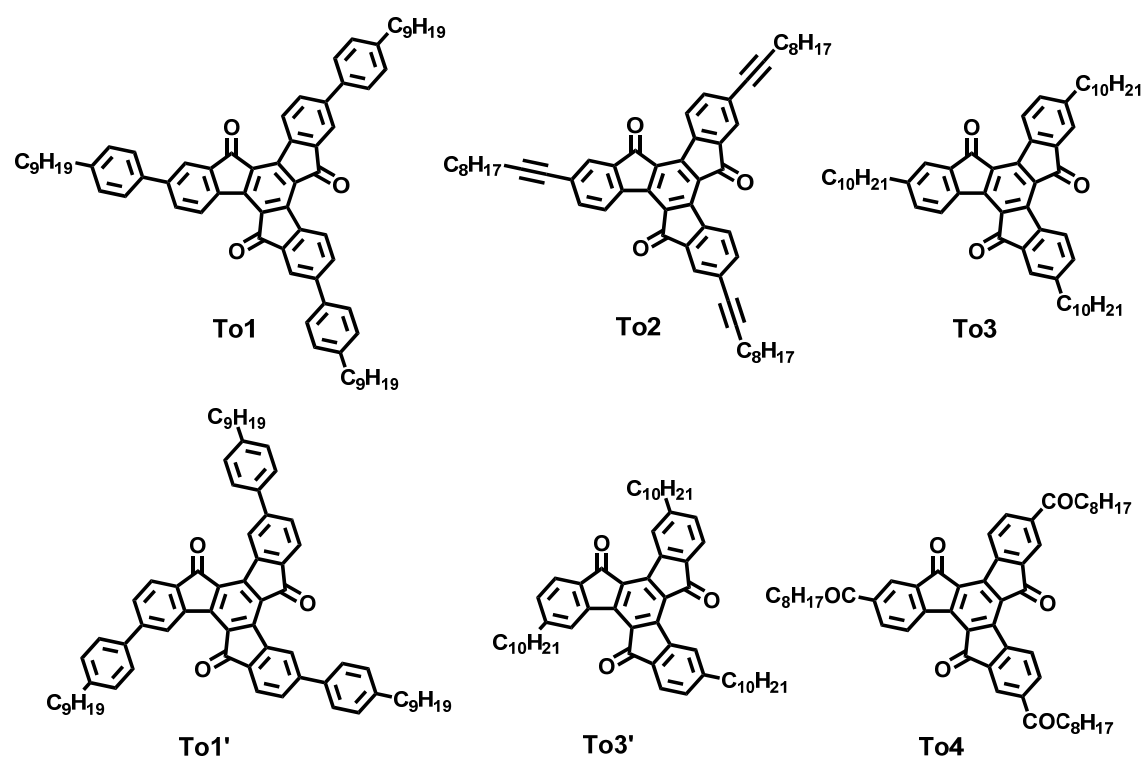


Figura 148: Estructuras de los derivados de Truxenona objeto de estudio.

En la Tabla 26 se recogen los valores que presentan los parámetros que determinarán tanto la elección del ánodo, como la temperatura de llenado de la celda y el espesor de la misma, necesario para el cálculo de la movilidad.

Tabla 25:

Derivado	Espesor celda (μm)	E_{LUMO} (eV)	p.f ($^{\circ}\text{C}$)
To1	7.3	-3.46	213-232
To2	7.8	-3.55	168-173
To3	8.2	-3.88	103-109
To1'	7.90	-3.49	184-186
To3'	8.20	-3.47	102-104
To4	8.02	-3.67	247-259

Inicialmente se realizan medidas de SCLC sobre los derivados **To1**, **To2** y **To3** utilizando celdas preparadas con electrodos de ITO y magnesio. Esta configuración de

electrodos se eligió por la buena concordancia de la función de trabajo del magnesio de 3.68 eV, con los valores de energía calculados para los orbitales LUMO de las moléculas objeto de estudio entre -3.46 eV para **To2** y -3.88 eV para **To3**. Todas las celdas preparadas tenían unos valores de espesor de entre 7.3 μm y 8.2 μm . Desafortunadamente, la reproducibilidad de los experimentos sobre **To1** y **To2** no es buena, observándose mejor inyección de cargas desde el cátodo que desde el ánodo. Sin embargo, los experimentos realizados sobre el derivado **To3** muestran una inyección similar desde los dos electrodos (Figura 149), si bien este no es el caso ideal, en el que los electrones deben ser inyectados de manera más eficiente por el ánodo, es un resultado mejor que el obtenido para los derivados **To1** y **To2**.

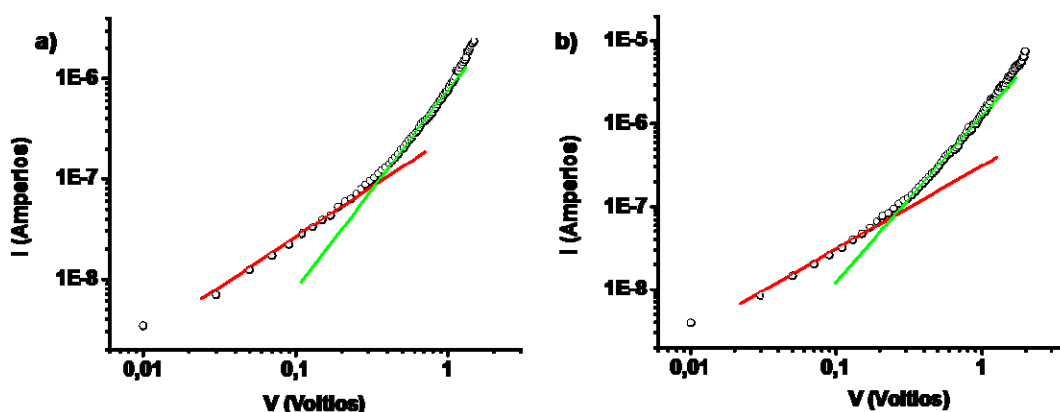


Figura 149: Gráficas corriente-potencial obtenidas para el derivado **To3** a) ITO positivo y b) ITO negativo. Se ha marcado el comportamiento lineal con una línea roja y el comportamiento cuadrático con una línea verde.

El problema de la inyección de carga desde el cátodo puede ser debido a la inestabilidad del electrodo de magnesio utilizado, ya que es altamente sensible a las condiciones ambientales de humedad y a la presencia de oxígeno, que probablemente ha generado defectos en el electrodo.

De las medidas realizadas se calculó una movilidad media para **To1**, **To2** y **To3** de $4,9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $2,44 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $5,38 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivamente.

Con el fin de evitar los problemas derivados de la utilización del magnesio como ánodo, se decide sustituir este metal por aluminio, ya que aunque la función de trabajo del mismo es algo mayor (4.08 eV) que la del magnesio, la estabilidad del electrodo es mucho mayor.

Para estas medidas se van a preparar celdas de los derivados **To1'**, **To3'** y **To4**. La reproducibilidad obtenida para estas muestras es buena y a pesar de que los valores

de corriente obtenidos para ellas no son mucho más elevados que los obtenidos anteriormente para los derivados **To1**, **To2** y **To3**. La inyección de electrones desde el ánodo al material orgánico está favorecida frente a la inyección desde el cátodo.

En la Figura 150 se muestran las curvas obtenidas para el derivado **To1'**.

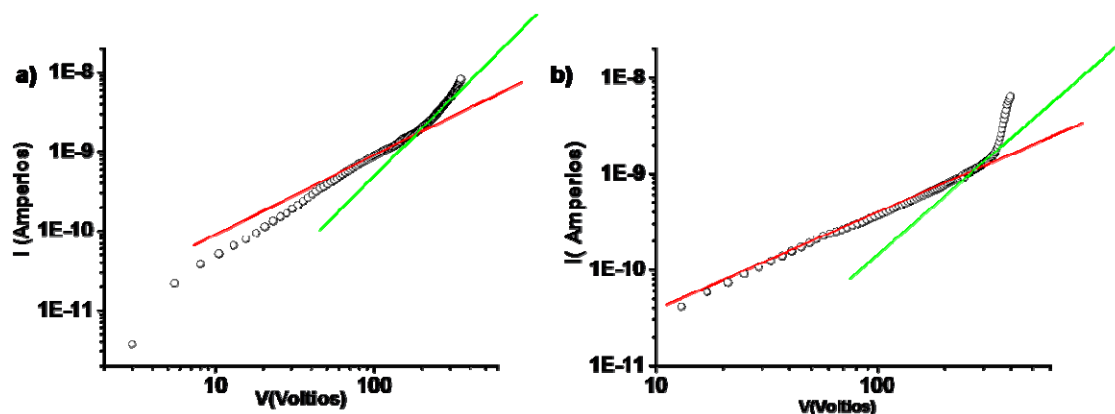


Figura 150: Gráficas corriente-potencial obtenidas para el derivado **To1'** a) ITO positivo y b) ITO negativo. Se ha marcado el comportamiento lineal con una línea roja y el comportamiento cuadrático con una línea verde.

Las medidas de SCLC realizadas sobre la celda que contiene el derivado **To3'**, tras ser tratada térmicamente, para alinearla también muestran las típicas gráficas resultantes de estas medidas, dichas gráficas se muestran en la Figura 151. Para ambas muestras se realizaron medidas cambiando la polaridad del campo aplicado a la celda sucesivamente, para comprobar la reproducibilidad de las medidas y la buena inyección de carga a través de los electrodos.

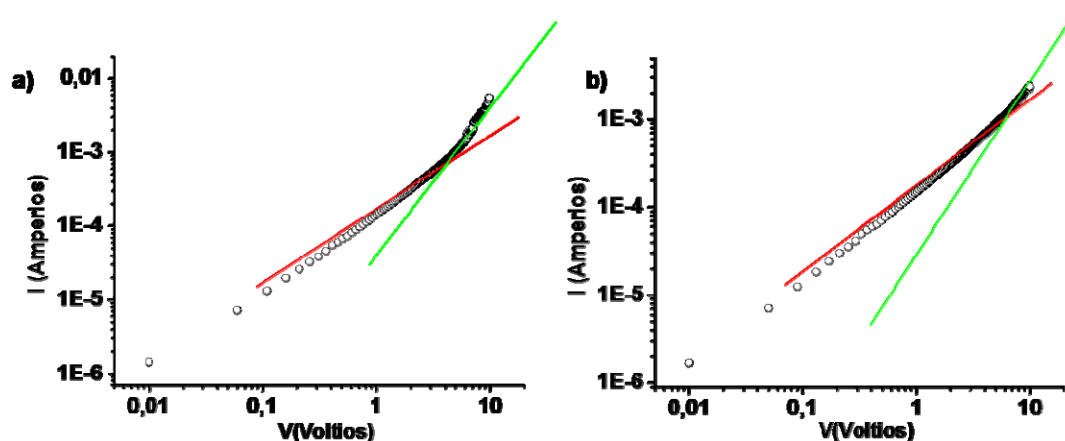


Figura 151: Gráficas corriente-potencial obtenidas para el derivado **To3'** a) ITO positivo y b) ITO negativo. Se ha marcado el comportamiento lineal con una línea roja y el comportamiento cuadrático con una línea verde.

El derivado **To1'** presenta una movilidad media de $1.65 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, ya que los valores de corriente para este derivado son muy bajos, del orden de $1 \cdot 10^{-9} \text{ A}$. Los valores de corriente obtenidos para el derivado **To3'** son del orden de $1 \cdot 10^{-3} \text{ A}$, un valor tres ordenes de magnitud mayor que el obtenido para **To1'**, y que influye directamente en el valor de movilidad de electrones calculado, que presenta un valor medio de $1.23 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, siendo este resultado, aunque moderado, mucho mejor que el obtenido para **To1'**.

En la Figura 152 se muestran las curvas de corriente-potencial obtenidas para el derivado **To4**. Los valores de corriente medidos para este material son del orden de $1 \cdot 10^{-9} \text{ A}$, comparables por tanto a los valores encontrados para **To1'**. El valor de movilidad electrónica media de este material es de $5.45 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, valor ligeramente superior al obtenido para el derivado **To1'**.

A pesar de haber mejorado la capacidad de inyección del ánodo en las muestras utilizando aluminio en lugar de magnesio, los resultados obtenidos para este electrodo son moderados, probablemente debido a que la función de trabajo del aluminio no solapa de manera adecuada con el orbital LUMO de los derivados medidos.

Los malos resultados obtenidos para las medidas de movilidad electrónica realizadas utilizando estos derivados de truxenona, a excepción de **To3** cuyo valor es moderado, pueden derivar de los elevados puntos de fusión de estos compuestos. A excepción de los derivados **To3** y **To3'**, el resto de derivados presenta puntos de fusión cercanos a los $200 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que produce problemas a la hora de introducir el compuesto en la celda de medida, ya que se producen burbujas en la capa de material

semiconductor que generan defectos que afectan a la reproducibilidad de las medidas y por tanto a la calidad de las mismas.

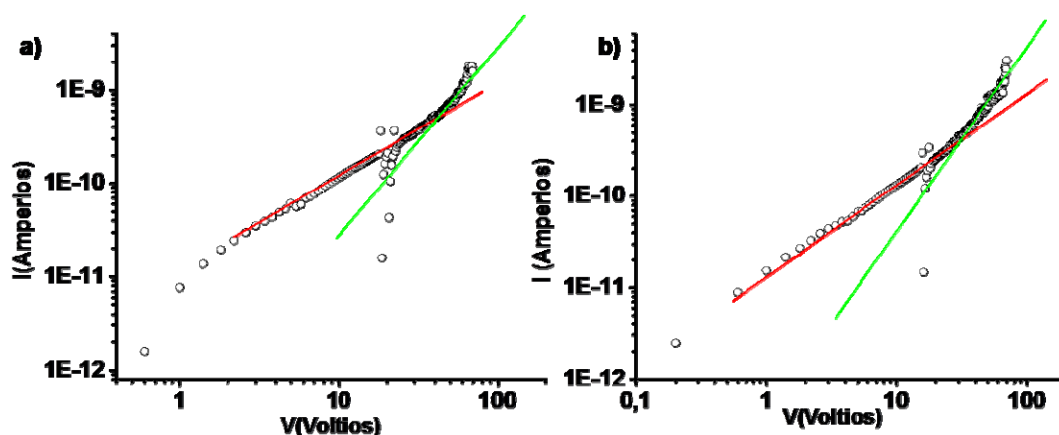


Figura 152: Gráficas corriente-potencial obtenidas para el derivado **To4** a) ITO positivo y b) ITO negativo. Se ha marcado el comportamiento lineal con una línea roja y el comportamiento cuadrático con una línea verde.

Estas medidas se realizaron durante una estancia de dos meses en el laboratorio del Prof. Golemme en la Universidad de Calabria, debido a la brevedad del periodo no se pudieron realizar más medidas sobre estos derivados. Como se ha comentado anteriormente, la organización de la muestra en la celda de medida es fundamental a la hora de obtener buenos resultados de movilidad con esta técnica. Los estudios previos de DRX de polvo de los derivados tratados térmicamente mostraban una muy buena disposición de la muestra tras dicho tratamiento, sin embargo los experimentos se realizaron sobre un soporte de vidrio y no entre dos vidrios, que es como se miden los compuestos, de manera que no podemos controlar la alineación de manera precisa. Debido a esto, el Dr. Termine está realizando actualmente medidas sobre estos compuestos utilizando una configuración de tipo FET para intentar mejorar los resultados obtenidos.

Conclusiones Generales

Los resultados obtenidos durante la realización este trabajo pueden resumirse en las siguientes conclusiones generales:

- Utilizando las plataformas discóticas de Truxeno y Truxenona y mediante la adecuada funcionalización periférica y / o del núcleo central, se modulan las propiedades electrónicas y de autoorganización en función de la naturaleza y la posición relativa de los sustituyentes.
- Se han obtenido organogeles en diferentes medios para los derivados **Tr1**, **Tr2**, **Tr3** y **To1**. Gracias a este estudio obtenemos emisión de Luz Blanca a través de la modulación de las propiedades electrónicas del derivado **Tr2** dopado con **RhB** en función de sus estado de agregación: disolución, organogel y xerogel.
- El tratamiento térmico adecuado permite obtener estructuras de tipo columnar hexagonal de los derivados de **To1**, **To2** y **To3**. Los derivados **To1'**, **To2'** y **To3'** también se pueden ordenar de manera columnar. Esta organización columnar convierte a estos derivados en buenos candidatos para realizar medidas de movilidad de electrones mediante la técnica de SCLC.
- Por otro lado, la funcionalización interna de las plataformas impide la formación de agregados en disolución e influye de manera directa y drástica en las propiedades electrónicas del material. De esta forma en función de la naturaleza electrónica del sustituyente utilizado se pueden observar diferencias en las propiedades físico-químicas del material, como por ejemplo: un aumento del rendimiento cuántico de fluorescencia o una estabilización notable de los orbitales frontera (HOMO y LUMO).

Sección Experimental

1. Materiales y Métodos

Espectroscopia Infrarroja (IR)

Los espectros de IR se realizaron en un espectrómetro Shimdazu GladiATR10 equipado con una ventana de diamante.

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Los espectros de resonancia magnética nuclear se realizaron a 25°C, exceptuando los casos en los que se especifica otra temperatura, en los espectrómetros Bruker AC-200 (200 MHz en ^1H y 50 MHz en ^{13}C) y Bruker AMX-500 (500 MHz en ^1H) para los estudios que requieren temperatura. Los desplazamientos químicos δ se cuantifican en partes por millón (ppm).

Espectrometría de Masas

Los espectros de masas se realizaron en el Servicio Interdepartamental de Investigación de la UAM en un espectrómetro NG AutoSpec.

Electroquímica

Las medidas de Voltametría cíclica se realizaron utilizando un potenciostato Epsilon Electrochemical Analyzer, en una celda de tres electrodos, usando como electrodo de referencia el electrodo Ag/AgCl y un contraelectrodo de Pt. El electrodo de trabajo utilizado es en la mayoría de los casos de Pt.

Espectroscopia Ultravioleta-Visible

Los espectros de UV-Visible se registraron en un espectrómetro Perkin–Elmer Lambda XLS+. Los experimentos se han realizado en una cubeta de cuarzo de paso óptico 0.5 cm para concentraciones de $1 \cdot 10^{-5}\text{M}$. Los espectros utilizados para calcular los rendimientos cuánticos se ha utilizado una concentración de $1 \cdot 10^{-6}\text{M}$ en cubetas de 1 cm de paso óptico.

Espectroscopia de Fluorescencia

Los espectros de Fluorescencia fueron registrados en un fluorímetro JASCO-8600. Los experimentos se llevan a cabo usando una cubeta de cuarzo de paso óptico 1 cm. Se han registrado espectros a concentraciones comprendidas entre $1 \cdot 10^{-5}\text{M}$ y $1 \cdot 10^{-7}\text{M}$. Para los experimentos llevados a cabo en sólido se utilizó un fluorímetro Varian modelo Cary Eclipse.

Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de polvo se recogieron en un equipo Bruker D8 Advance con tubo Cu K α ($\lambda = 1.54178\text{\AA}$), equipado con un detector Vantec 1.

Los experimentos realizados sobre los monocristales obtenidos se llevaron a cabo utilizando un difractómetro Bruker four circle kappa, equipado con una microfuelle de radiación Cu K α ($\lambda = 1.54178\text{\AA}$) y un detector Bruker VANTEC 500.

Microscopio óptico de luz polarizada

Los estudios de MOP a diferentes temperaturas se realizaron utilizando en un microscopio con polarizadores Nikon Eclipse LV 100 POL. Equipado con placa calefactora y un procesador central Linkam TMS 91, las fotografías fueron tomadas con una cámara digital Olympus DP12.

Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Las imágenes de SEM fueron tomadas utilizando un microscopio FE-SEM FEI Nova NonaSEM 230 con un detector vCD.

Las medidas se realizaron sobre muestras preparadas en película sobre sustratos de Silicio por inmersión de dicho sustrato en una disolución en la que se indujeron los agregados observados previamente.

Preparación de organogeles

Los experimentos se han llevado a cabo mediante el método de calentamiento-enfriamiento, determinando así la concentración crítica (mínima) de compuesto necesaria para la gelificación del disolvente. El criterio de gelificación ha sido la ausencia de fluidez en la muestra por inversión de la misma.

Dopado de los organogeles de Tr2

Seguendo el procedimiento habitual de formación de organogeles expuesto anteriormente, se prepararon una serie de organogles de **Tr2** (22,1 mg) en ciclohexano (1 ml) en cubetas de cuarzo de 5mm de paso óptico para realizar sobre ellos un proceso posterior de dopado con rodamina B.

El proceso de dopado de cada muestra consiste en la adición de 10 μl de una disolución de **RhB** de concentración adecuada previamente preparada en cloroformo. Los porcentajes de **RhB** utilizado son (0.0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 mol %). Una vez añadido el dopante se repite de nuevo el proceso de calentamiento y enfriamiento de la muestra, obteniéndose finalmente el gel de **Tr2** con el porcentaje adecuado de dopado.

Caracterización óptica de los organogeles y xerogeles (Luz Blanca)

Las medidas de fotoluminiscencia se realizaron excitando a 355 nm utilizando por ello el tercer armónico generado a partir del láser de Nd:YAG. Esta fuente de excitación tiene una resolución temporal de 9 ns, y presenta una frecuencia de repetición y energía de 10 Hz y 30 mJ, respectivamente. Por otro lado, las medidas de fluorescencia resuelta en el tiempo se llevaron a cabo mediante la técnica de conteo individual de fotones individuales correlacionados en el tiempo (TCSP, por sus siglas en inglés). En este caso la fuente de excitación (OPerA-Solo, Coherent) utilizada, presenta una resolución temporal de 150 fs y una frecuencia de repetición de 1kHz.

Preparación de las celdas de medida para la técnica SCLC

Las celdas usadas para las medidas de SCLC se preparan utilizando dos electrodos que están depositados sobre láminas de vidrio, uno de ellos de ITO, convenientemente limpio, que presenta electrodos de 1µm de ancho, y un segundo vidrio que presenta electrodos de aluminio de 1µm de ancho depositado a alto vacío (mayor de $1 \cdot 10^{-7}$ mbar). Por último los dos sustratos se unen utilizando unos separadores esféricos de 5µm de diámetro dispersos en pegamento.

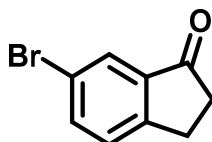
Finalmente se procede al llenado de las celdas por capilaridad de los compuestos orgánicos fundidos.

Medidas intensidad-potencial (SCLC)

Las medidas de corriente se han realizado utilizando un electrómetro KEITHLEY 6517A, aplicando voltajes variables y recogiendo los valores de corriente.

3. Síntesis de Truxeno y Truxenona y sus productos de partida

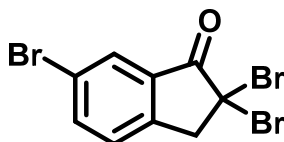
6-Bromoindan-1-ona¹²⁷



A 230 mg de ácido 3-(4-bromofenil) propiónico se le añaden 3 ml de ácido clorosulfónico y la reacción se agita durante una hora a 0 °C. Al final de la reacción el crudo se añade gota a gota sobre 5 ml de una mezcla agua-hielo y se extrae con 2 x 5 ml de diclorometano, la fase orgánica se lava con 1 x 5 ml de NaHCO₃ y finalmente se seca sobre MgSO₄anhidro. El disolvente se elimina a presión reducida obteniéndose un sólido de color marrón que se utiliza sin necesidad de purificación con un rendimiento del 98%.

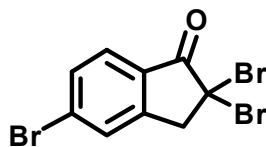
¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz) δ 7.89 (s, 1H), 7.68 (dd, *J*=8.2, 2.0 Hz, 1H), 7.37 (d, *J*=8.2 Hz, 1H), 3.10 (m, 2H), 2.72 (m, 2H).

2,2,6-Tribromo-2,3-dihidro-1H-inden-1-ona¹²⁸



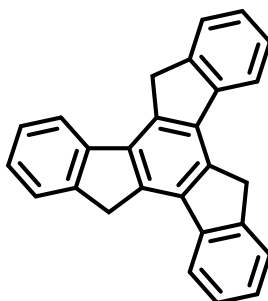
Se añade gota a gota Br₂(7.5 g, 47.7 mmol)sobre una disolución de 6-bromoindanona (5g, 23.7 mmol) en cloroformo seco (40 ml) y se deja agitar durante una hora a temperatura ambiente. El exceso de bromo se elimina mediante una corriente de nitrógeno. El disolvente se elimina a presión reducida, obteniéndose el producto puro sin necesidad de purificación adicional, como un sólido amarillo con un rendimiento del 99%.

¹H-RMN (CDCl₃, 200MHz)δ8.01 (s, 1H), 7.81 (dd, *J*= 8.2Hz, 1.9Hz, 1H), 7.31 (d, *J*=8.2Hz, 1H), 4.20 (s, 2H).

2,2,5-Tribromo-2,3-dihidro-1H-inden-1-ona¹²⁸

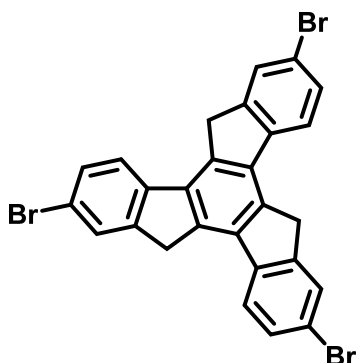
Se añade gota a gota Br₂(7.5 g, 47.7mmol)sobre una disolución de 5-bromoindanona (5 g, 23.7 mmol) en cloroformo seco (40 ml) y se deja agitar a temperatura ambiente durante una hora. Tras la cual el exceso de bromo elimina mediante una corriente de nitrógeno y se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose el producto puro sin necesidad de purificación adicional, como un sólido amarillo con un rendimiento del 99%.

¹H-RMN (CDCl₃, 200MHz) δ 7.80 (d, *J*= 8.2Hz, 1H), 7.64 (dd, *J*=8.2, 1.6Hz, 1H), 7.59 (s, 1H), 4.26 (s, 2H).

10,15-Dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoreno⁶ (Tr)

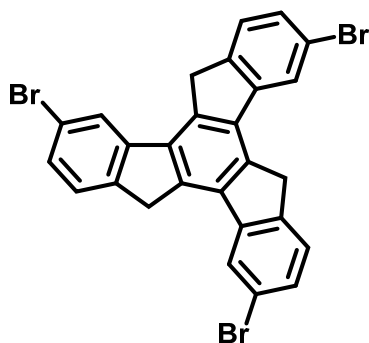
Una mezcla de 1-indanona (10 g, 76 mmol), ácido acético (44 ml) y ácido clorhídrico 35% (22 ml), se calienta a 100 °C durante 16 horas, tras las cuales el crudo se añade sobre agua destilada con cuidado. El precipitado obtenido se filtra y se lava con agua destilada, metanol, diclorometano y acetona. Obteniéndose un sólido de color blanco (7,40 g) con un rendimiento del 85%.

¹H-RMN (CDCl₃, 200MHz) δ 7.98 (d, *J*=7.7Hz, 3H), 7.72 (m, *J*=7.4Hz, 6H), 7.52 (t, *J*=7.5 Hz, 3H), 4.30 (s ancho, 6H).

2,7,12-Tribromo-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoreno)²² (TrBr)

A una mezcla de 5-bromo-1-indanona (1.7 g, 8.10 mmol), ácido *p*-toluensulfónico (5.4 g, 28.3 mmol) y ácido propiónico (2.1 ml, 28 mmol) se le añaden 7 ml de *orto*-diclorobenceno y se mantiene la mezcla a 105 °C durante 16 horas. El crudo se añade sobre 10 ml de metanol y se neutraliza lentamente con NaOH (5M). El precipitado obtenido se filtra y se lava con agua, metanol, diclorometano y acetona. Obteniéndose un sólido de color amarillo pálido (902 mg) con un rendimiento del 58%.

¹H-RMN (C₂D₂Cl₄, 500MHz, 393K) δ 7.86 (s, 3H), 7.79 (d, *J*=8.1 Hz, 3H), 7.66 (d, *J*=8.2 Hz, 3H), 4.27 (s, 6H).

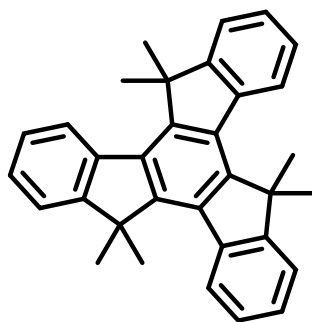
3,8,13-Tribromo-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoreno (TrBr')

A una mezcla de 6-bromo-1-indanona (1.710 g, 8.10 mmol), ácido *p*-toluensulfónico (5.380 g, 28.3 mmol) y ácido propiónico (2.1 ml, 28 mmol) se le añaden 7 ml de *orto*-diclorobenceno y se mantiene la mezcla a 105 °C durante 16 horas, tras las cuales el crudo se añade sobre 10 ml de metanol y se neutraliza lentamente con NaOH (5 M). El precipitado obtenido se filtra y se lava con agua, metanol, diclorometano y

acetona. Obteniéndose un sólido de color amarillo pálido (1117 mg) con un rendimiento del 72%.

^1H -RMN ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 500MHz, 393 K) δ 8.08 (s, 3H), 7.60 (d, $J=8.0$ Hz, 3H), 7.55 (d, $J=8.0$ Hz, 3H), 4.29 (s, 6H).

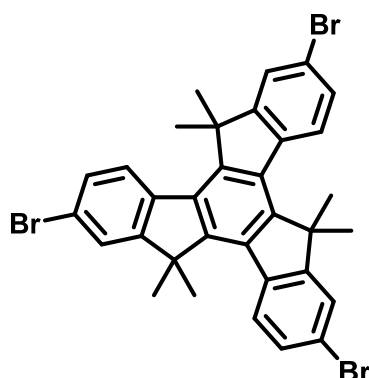
5,5-10,10-15,15-Hexametil-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoreno(M1)⁷⁶



A una solución de **Tr** (1 g, 2.92 mmol) en DMSO (12 ml) con agitación vigorosa, se le añade $t\text{BuOK}$ (2.03 g, 18.1 mmol) pasando de un color marrón a rojo. Se introduce el matraz en un baño de hielo y a continuación se le añade gota a gota MeI (1.09 ml, 17 mmol). La reacción se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos tras los cuales se procede a hacer una segunda adición de $t\text{BuOK}$ (1 g, 9 mmol) y de MeI (1.10 ml, 17 mmol). La reacción se agita a temperatura ambiente durante 16 horas, tras las cuales se procede a hacer una tercera adición igual a la segunda. Finalmente el crudo se agita durante 3 horas más tras las cuales se vierte en un vaso con hielo. Se extrae con AcOEt y se seca sobre MgSO_4 anhidro. El residuo obtenido se purifica por cromatografía en columna con 9:1 hexano/diclorometano obteniéndose el producto como un sólido de color blanco (1.183 g) con un rendimiento del 95%.

^1H -RMN (CDCl_3 , 200MHz) δ 8.40-8.26 (m, 3H), 7.59 (dd, $J=5.9$ Hz, 3 Hz, 3H), 7.55 (dt, $J=4.2$ Hz, 1.4 Hz, 6H), 1.93 (s, 9H).

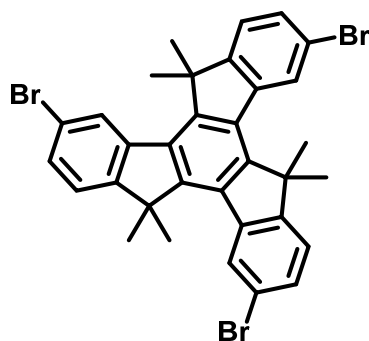
2,7,12-tribromo-5,5-10,10-15,15-Hexametil-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoreno(M2)²⁴



A una disolución de **M1** (500 mg, 1.17 mmol) en 10 ml de diclorometano en ausencia de luz se añade gota a gota Br₂ (0.17 ml). La reacción se agita a temperatura ambiente durante 12 horas tras las cuales se elimina el exceso de Br₂ con una corriente de nitrógeno. El residuo se disuelve en diclorometano, se lava con una disolución de NaHCO₃ (5%), se seca sobre MgSO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo azul se purifica por cromatografía en columna con 9:1 hexano/diclorometano obteniéndose el producto como un sólido blanco (775 mg) con un rendimiento cuantitativo (>99%).

¹H-RMN (CDCl₃, 200MHz) δ 8.12 (d, *J* = 8.7 Hz, 3H), 7.67 (s, 3H), 7.56 (dt, *J* = 8.5 Hz, 1.6 Hz, 3H), 1.85 (s, 9H).

3,8,13-tribromo-5,5-10,10-15,15-Hexametil-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoreno (M2')

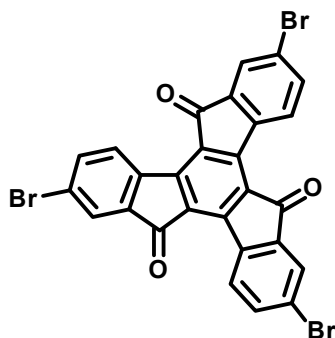


A una suspensión de **TrBr'** (500 mg, 1.17mmol) en DMSO (6 ml) con agitación vigorosa, se le añade ^tBuOK (1.0 g, 9 mmol) pasando el color de marrón a rojo. Se

introduce el matraz en un baño de hielo y a continuación se le añade gota a gota Mel (0.6 ml, 9 mmol). La reacción se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos tras los cuales se procede a hacer una segunda adición de t BuOK (700 mg, 6.3 mmol) y de Mel (0.6 ml, 9 mmol). La reacción se agita a temperatura ambiente durante 16 horas tras las cuales se procede a hacer una tercera adición igual a la segunda. Finalmente el crudo se agita durante 3 horas más tras las cuales se vierte en un vaso con hielo y se extrae con AcOEt. Se seca sobre $MgSO_4$ anhidro. Se purifica mediante cromatografía en columna con 12:1 hexano/diclorometano obteniéndose el producto como un sólido de color blanco (620 mg) con un rendimiento del 80%.

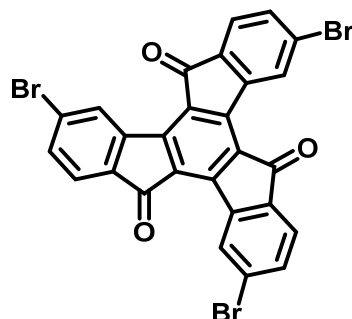
1H -RMN($CDCl_3$, 200 MHz) δ 8.38(s, 3H), 7.53 (d, $J=8.1$ Hz, 3H), 7.41 (d, $J=8.1$ Hz, 3H), 1.85 (s, 18H); ^{13}C -RMN(50 MHz, $CDCl_3$) δ 156.0, 149.2, 138.4, 129.9, 128.5, 124.0, 120.2, 46.7, 23.8; MALDI-TOF MS m/z 664.0 (M^+); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $C_{33}H_{27}Br_3$: 663.9646, encontrado: 663.9622.

2,7,12-Tribromo-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoreno-5,10,15-triona (ToBr)



En un matraz se añade (2,2,6)-tribromoindanona (10g, 47mmol) y se coloca en un baño precalentado a 210°C. La reacción acaba a los 45 minutos cuando ya no se observan vapores rojos de HBr salir del matraz. El residuo marrón se suspende en nitrobencono caliente, se filtra y después se lava con cloroformo caliente, obteniéndose un sólido de color naranja (2.5g) con un rendimiento del 25%.

IR (ATR): $\nu(cm^{-1})$ 1709.

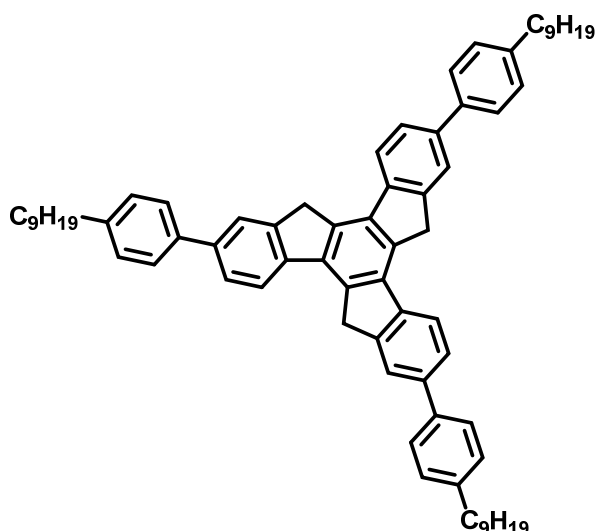
3,8,13-Tribromo-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoreno-5,10,15-triona¹²⁸ (ToBr')

En un matraz se añade (2,2,5)-tribromoindanona (10g, 0.047 mol) y se coloca en un baño precalentado a 210°C. La reacción acaba a los 45 minutos cuando ya no se observan vapores rojos de HBr salir del matraz. El residuo marrón se suspende en nitrobencono caliente, se filtra y después se lava con cloroformo caliente, obteniéndose un sólido de color amarillo (1.5g) con un rendimiento del 15%.

IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1})$ 1710.

4. Derivados de Truxeno: Influencia del conector de la cadena periférica.

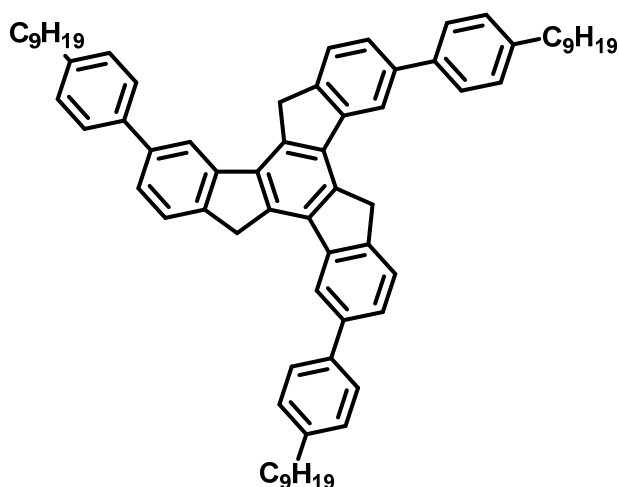
2,7,12-(4-Fenilnonil)-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoreno (Tr1)



Una suspensión de **TrBr** (200 mg, 0.345 mmol), ácido 4-fenilnonil borónico (385 mg, 1.55 mmol) y $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (119.6 mg, 0.10 mmol) en 15 ml tolueno, se desgasifica con nitrógeno durante 15 minutos. Por último se añade una disolución de K_2CO_3 (2M) en agua. La reacción se mantiene a reflujo durante 6 horas, tras las cuales se elimina el tolueno a presión reducida. El residuo sólido se extrae con 2 x 10 ml de diclorometano, se lava con 2 x 10 ml de una disolución saturada de NaCl y se seca sobre MgSO_4 anhidro. Se elimina el disolvente y el residuo se cromatografía en columna con 4:1 hexano/diclorometano obteniéndose el producto puro como un sólido blanco (234 mg) con un rendimiento del 71%.

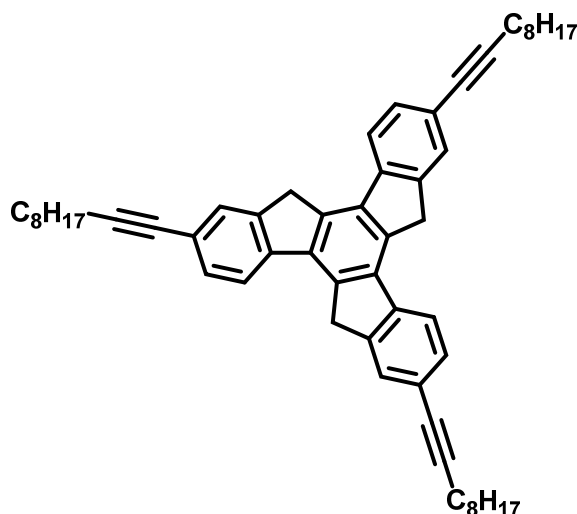
$^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3, 200 \text{ M Hz})$ δ 8.02(d, $J=7.8 \text{ Hz}$, 3H), 7.91 (s, 3H), 7.74 (d, $J=7.8 \text{ Hz}$, 3H), 7.64 (d, $J=8.0 \text{ Hz}$, 6H), 7.31 (d, $J=8.0 \text{ Hz}$, 6H), 4.35 (s, 6H), 2.67 (t, $J=6.8 \text{ Hz}$, 6H), 1.69 (m, 6H), 1.34 (m, 36H), 0.89 (t, $J=6.8 \text{ Hz}$, 9H); $^{13}\text{C-RMN}(50 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$ δ 144.6, 142.1, 140.6, 139.5, 139.4, 136.8, 135.5, 135.4, 129.1, 127.2, 126.0, 123.8, 122.0, 36.6, 35.8, 32.1, 31.8, 29.8, 29.8, 29.6, 29.5, 22.8, 14.3; MALDI-TOF MS m/z 948.6 (M^+); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{72}\text{H}_{84}$: 948.6568, encontrado: 948.6529.

3,8,13-(4-Fenilnonil)-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoreno (Tr1')



Una suspensión de **TrBr'** (200 mg, 0.345 mmol), ácido 4-fenilnonil borónico (385 mg, 1.55 mmol) y $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (119.6 mg, 0.10 mmol) en 15 ml tolueno, se desgasifica con nitrógeno durante 15 minutos. Por último se añade una disolución de K_2CO_3 (2 M) en agua. La reacción se mantiene a reflujo durante 6 horas, tras las cuales se elimina el tolueno a presión reducida. El residuo sólido se extrae con 2x 10 ml de diclorometano, se lava con 2x 10 ml de una disolución saturada de NaCl y se seca sobre MgSO_4 anhidro. Se elimina el disolvente y el residuo se cromatografía en columna con 6:1 hexano/diclorometano obteniéndose el producto puro como un sólido con aspecto de cera blanco (204 mg) con un rendimiento del 62%.

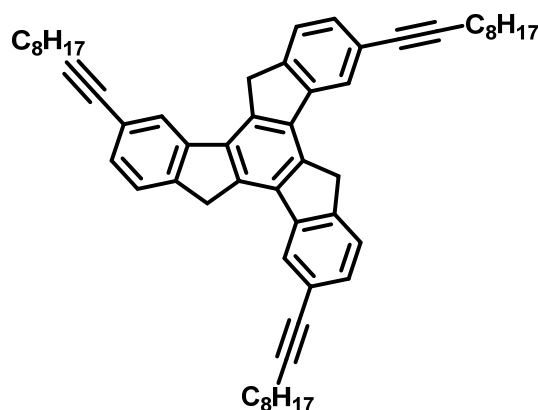
^1H -RMN(CDCl_3 , 200 MHz) δ 7.62(s, 3H), 7.55 (d, $J=7.9$ Hz, 6H), 7.43 (d, $J=7.6$ Hz, 3H), 7.28 (d, $J=7.6$ Hz, 3H), 7.22 (d, $J=7.9$ Hz, 6H), 3.50 (s, 6H), 2.68 (t, $J=7.6$ Hz, 6H), 1.70 (m, 6H), 1.30 (m, 36H), 0.88 (m, 9H); ^{13}C -NMR(CDCl_3 , 50 MHz) δ 142.6, 142.1, 141.9, 139.7, 139.0, 136.2, 135.5, 128.9, 127.2, 125.1, 124.9, 119.9, 35.8, 312.0, 31.7, 29.7, 29.6, 29.4, 22.7, 14.2; MALDI-TOF MS m/z 948.7 (M^+); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{72}\text{H}_{84}$: 948.6563, encontrado: 948.6568.

2,7,12-(dec-1-in1-il)-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoreno (Tr2)

Se mantiene a vacío durante 3 horas una mezcla de **TrBr** (100 mg, 0.17 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (38 mg, 0.05 mmol), y CuI (3.3 mg, 0.02 mmol), pasado este tiempo se pone la mezcla en atmosfera de nitrógeno y se añade sobre ella 3 ml de THF y 1-decino (215.3 mg, 1.56 mmol). La suspensión se burbujea con nitrógeno concentrándose hasta un volumen de 2 ml, después se añade Et₃N (2 ml) que se ha burbujeado con nitrógeno previamente durante 30 minutos. La suspensión resultante se mantiene 110 °C y con agitación fuerte durante 3 días en un tubo sellado. El disolvente se elimina a presión reducida y se extrae con 2x10 ml de diclorometano, se lava con 2x10 ml de una disolución saturada de NaCl y se seca sobre MgSO₄anhidro, por último se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna con 7:2 hexano/diclorometano obteniéndose el producto puro como un sólido blanco (87.5 mg) con un rendimiento del 71%.

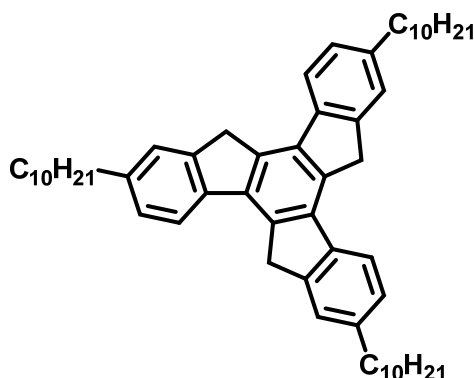
¹H-RMN(CDCl₃, 200 MHz) δ 7.66 (d, *J*=8.0 Hz, 3H), 7.60 (s, 3H), 7.48 (d, *J*=8.0 Hz, 3H), 3.96 (s, 6H), 2.49 (t, *J*=6.6 Hz, 6H), 1.68 (m, 6H), 1.51 (m, 6H), 1.34 (m, 24H), 0.91 (m, 9H); ¹³C-RMN(CDCl₃, 50 MHz) δ 143.7, 140.9, 136.9, 135.8, 130.7, 128.3, 122.1, 121.7, 90.9, 81.3, 36.4, 32.0, 29.4, 29.3, 29.2, 29.0, 22.8, 19.7, 14.3; MALDI-TOF MS *m/z* 750.5 (M⁺); HRMS (MALDI-TOF) calcd para C₅₇H₆₆: 750.5159, encontrado: 750.5186.

3,8,13-(dec-1-in1-il)-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoreno (Tr2')



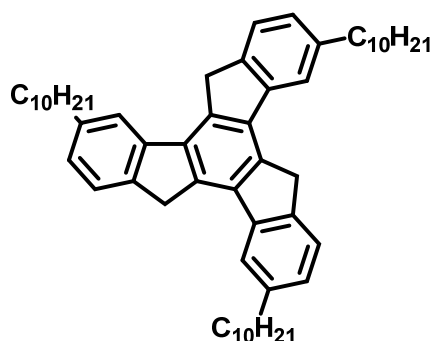
Se mantiene a vacío durante 3 horas una mezcla de **TrBr'** (100 mg, 0.17 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (38 mg, 0.05 mmol), y CuI (3.3 mg, 0.02 mmol), pasado este tiempo se pone la mezcla en atmosfera de nitrógeno y se añade sobre ella 3 ml de THF y 1-decino (215.3 mg, 1.56 mmol). La suspensión se burbujea con nitrógeno concentrándose hasta un volumen de 2 ml, después se añade Et₃N (2 ml) que se ha burbujeado con nitrógeno previamente durante 30 minutos. La suspensión resultante se mantiene 110°C y con agitación fuerte durante 3 días en un tubo sellado. El disolvente se elimina a presión reducida y se extrae con 2 x10 ml de diclorometano, se lava con 2 x 10 ml de una disolución saturada de NaCl y se seca sobre MgSO₄ anhidro, por último se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna con 8:1 hexano/diclorometano obteniéndose el producto puro como un sólido blanco (81 mg) con un rendimiento del 62%.

¹H-RMN(CDCl₃,200 MHz) δ7.72 (s, 3H), 7.53 (d, *J*=7.8 Hz, 3H), 7.41 (d, *J*=7.8 Hz,3H), 3.94 (s, 6H), 2.52 (t, *J*=7.0 Hz, 6H), 1.64 (m, 6H), 1.6-1.19 (m,30H), 0.91 (m, 9H); ¹³C-RMN(CDCl₃,50 MHz) δ143.0,140.9, 135.4,135.2, 129.4, 124.5, 124.3, 122.1, 89.6, 81.3, 35.7, 32.0, 29.3, 29.2, 22.7, 19.6, 14.1; MALDI-TOF MS *m/z* 750.6 (M⁺); HRMS (MALDI-TOF) calcd para C₅₇H₆₆: 750.5144, encontrado: 750.5159.

2,7,12-(1-Decil)-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoreno (Tr3)

A una suspensión de **TrBr** (200 mg, 0.345 mmol), ácido 1-decil borónico (391 mg, 2.07 mmol) y $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (119.6 mg, 0.10 mmol) en 15 ml tolueno, se desgasifica con nitrógeno durante 15 minutos. Por último se añade 1 ml de una disolución de K_2CO_3 (2 M) en agua. La reacción se mantiene a reflujo durante 16 horas, tras las cuales se elimina el tolueno a presión reducida. El residuo sólido se extrae con 2 x 10 ml de diclorometano, se lava con 2 x 10 ml de una disolución saturada de NaCl y se seca sobre MgSO_4 anhidro. Se elimina el disolvente y el residuo se purifica mediante cromatografía en columna con 9:1 hexano/diclorometano obteniéndose el producto puro como un sólido blanco (72 mg) con un rendimiento del 27%.

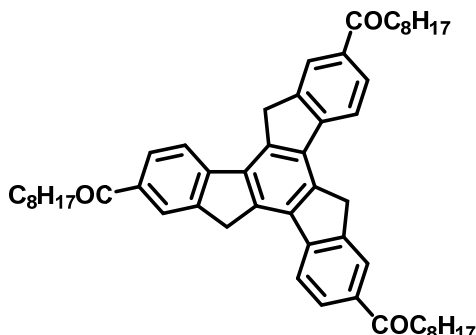
^1H -RMN(CDCl_3 , 200 MHz) δ 7.81 (d, $J=7.2$ Hz, 3H), 7.48 (s, 3H), 7.30 (d, $J=7.2$ Hz, 3H), 4.16 (s, 6H), 2.75 (t, $J=7.2$ Hz, 6H), 1.72 (m, 12H), 1.28 (m, 36H), 0.88 (t, $J=6.4$ Hz, 9H); ^{13}C -RMN(CDCl_3 , 50 MHz) δ 141.3, 141.2, 139.6, 134.5, 127.1, 125.3, 121.6, 36.4, 32.1, 29.8, 29.8, 29.6, m 29.5, 22.9, 14.3; MALDI-TOF MS m/z 762.6 (M^+); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{57}\text{H}_{78}$: 762.6098, encontrado: 762.6127.

3,8,13-(1-Decil)-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoreno (Tr3')

A una suspensión de **TrBr'** (200 mg, 0.345 mmol), ácido 1-decil borónico (391 mg, 2.07 mmol) y $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (119.6 mg, 0.10 mmol) en 15 ml tolueno, se desgasifica con nitrógeno durante 15 minutos. Por último se añade 1 ml de una disolución de K_2CO_3 (2 M) en agua. La reacción se mantiene a reflujo durante 16 horas, tras las cuales se elimina el tolueno a presión reducida. El residuo sólido se extrae con 2 x 10 ml de diclorometano, se lava con 2x 10 ml de una disolución saturada de NaCl y se seca sobre MgSO_4 anhidro. Se elimina el disolvente y el residuo se purifica mediante cromatografía en columna con 9:1 hexano/diclorometano obteniéndose el producto puro como un sólido blanco (70 mg) con un rendimiento del 26%.

$^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3, 200 \text{ MHz})$ δ 7.76 (s, 3H), 7.61 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 3H), 7.22 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 3H), 4.26 (s, 6H), 2.80 (t, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 6H), 1.98-1.56 (m, 12H), 1.34 (m, 36H), 0.87 (t, $J = 6.2 \text{ Hz}$, 9H); $^{13}\text{C-RMN}(\text{CDCl}_3, 50 \text{ MHz})$ δ 142.0, 141.6, 141.2, 136.8, 135.4, 126.3, 124.7, 121.8, 36.4, 36.1, 32.1, 31.9, 29.7, 29.4, 22.7, 14.1; MALDI-TOF MS m/z 762.7 (M^+); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{57}\text{H}_{78}$: 762.6077, encontrado: 762.6098.

1,1',1''-(10,15-Dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoren-2,7,12-triil) tris(nona-1-ona) (Tr4)

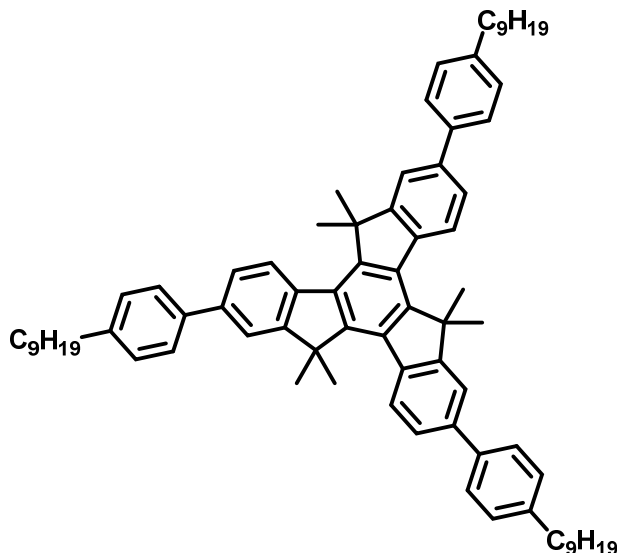


Se flamea un matraz que contiene **Tr** (200 mg, 0.584 mmol) y un imán. El sistema se enfría bajo nitrógeno y se deja en atmósfera inerte. Se adiciona 1 ml de diclorometano anhidro y a continuación se añade AlCl_3 (154.86 mg, 0.876 mmol), la mezcla se agita vigorosamente poniéndose de color rojo. Por último se le añade 0.158 ml (0.876 mmol) de cloruro nonanoico, y se agita dos horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se hace una nueva adición de AlCl_3 y cloruro de ácido en las mismas proporciones. Tras dos horas de agitación a temperatura ambiente el crudo se vierte sobre agua con hielo y se filtra a presión reducida, lavándose posteriormente con metanol y acetona. El compuesto se obtiene como un sólido amarillo suave (445.3 mg) con un rendimiento cuantitativo. Se utiliza sin posteriores purificaciones.

^1H -RMN(CDCl_3 , 200 MHz) δ 8.12 (s, 3H), 8.03 (d, J = 8.1 Hz, 3H), 7.66 (d, J =8.1 Hz, 3H), 4.03 (s, 6H), 3.01 (t, J =7.4 Hz, 6H), 1.78 (d, J = 7.2 Hz, 6H), 1.75-1.08 (m, 27H), 0.90 (m, 9H); ^{13}C -RMN(CDCl_3 , 50 MHz) δ 199.3, 144.1, 142.7, 137.1, 135.2, 134.8, 127.0, 123.8, 120.5, 38.6, 35.6, 31.9, 29.7, 29.3, 24.2, 22.7, 14.1; MALDI-TOF MS m/z 763.6 (M^+); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{O}_3$: 762.5006, encontrado: 762.4975.

5. Derivados de Truxeno: Influencia de la alquilación de la plataforma

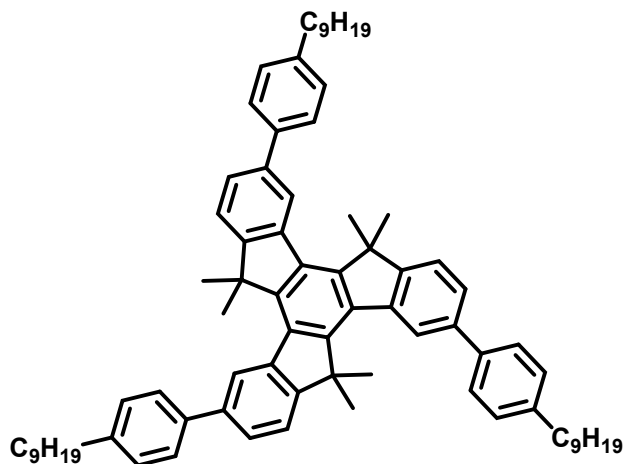
5,5-10,10-15,15-Hexametil-2,7,12-(4-fenilnonil)-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoreno (Trm1)



A una disolución de **M2** (100 mg, 0.151 mmol), ácido 4-nonilfenil borónico (168 mg, 0.679mmol) y $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (52 mg, 0.04 mmol) en 7.5 ml tolueno, se desgasifica con nitrógeno durante 15 minutos. Por último se añade 1 ml de una disolución de K_2CO_3 (2M) en agua. La reacción se mantiene a reflujo durante 16 horas, tras las cuales se elimina el disolvente a presión reducida y se extrae el crudo con diclorometano, se seca sobre MgSO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo resultante se purifica mediante cromatografía en columna con 7:1 Hexano/DCM. El producto se obtiene como un sólido blanco (33.15 mg) con un rendimiento del 21%.

^1H -RMN(CDCl_3 , 200 MHz,) δ 8.38(d, $J=8.3$ Hz, 3H), 7.77(s, 3H), 7.68(d, $J=7.8$ Hz, 6H), 7.34(d, $J=7.8$ Hz, 6H), 2.70 (t, $J=7.6$ Hz, 6H), 1.98 (s, 6H), 1.79-1.52 (m, 6H), 1.33 (d, $J=10.4\text{Hz}$, 36 H), 1.06-0.59(m, 9H); ^{13}C -RMN(CDCl_3 , 50 MHz) δ 158.2, 148.4, 142.2, 139.7, 138.6, 135.8, 128.9, 127.0, 125.8, 125.2, 121.0, 47.0, 35.7, 31.9, 31.5, 29.6, 29.4, 24.2, 22.7, 14.1; MALDI-TOF MS m/z 1032.7 (M^+); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{78}\text{H}_{96}$: 1032.7509, encontrado: 1032.7507.

5,5-10,10-15,15-Hexametil-3,8,13-(4-fenilnonil)-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoreno (Trm1')

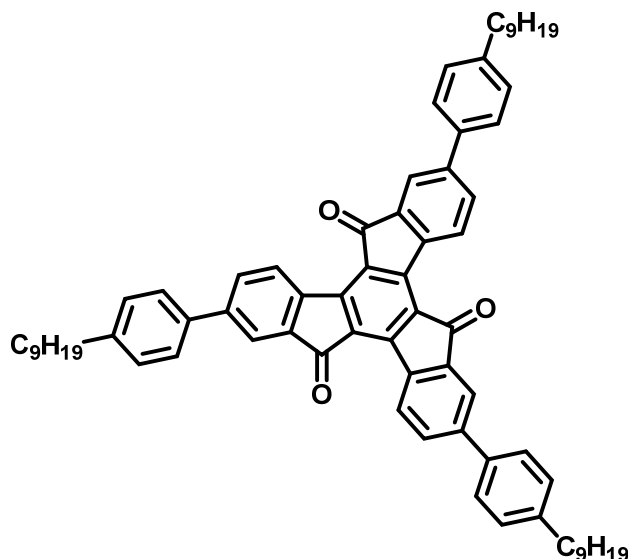


A una disolución de **M2'** (100 mg, 0.151 mmol), ácido 4-nonilfenil borónico (168 mg, 0.679mmol) y Pd(PPh₃)₄ (52 mg, 0.04 mmol) en 7.5 ml tolueno, se desgasifica con nitrógeno durante 15 minutos. Por último se añade 1 ml de una disolución de K₂CO₃ (2M) en agua. La reacción se mantiene a reflujo durante 16 horas, tras las cuales se elimina el disolvente a presión reducida y se extrae el crudo con diclorometano, se seca sobre MgSO₄anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo resultante se purifica mediante cromatografía en columna con 9:1 hexano/diclorometano. El producto se obtiene como un sólido blanco (39 mg) con un rendimiento del 25%.

¹H-RMN(CDCl₃, 200 MHz,) δ 8.55(s, 3H), 7.83-7.49(m, 9H), 7.35(d, J=7.8 Hz, 6H), 2.70 (t, J= 7.0 Hz, 6H), 1.98 (s, 6H), 1.75-1.54 (m, 6H), 1.29 (m, 36H), 0.91(t, J=6.1 Hz, 9H); ¹³C-RMN(CDCl₃, 50 MHz) δ 156.4, 148.7, 141.9, 139.3, 137.3, 135.7, 129.0, 127.1, 125.9, 124.5, 122.6, 46.7, 35.7, 31.9, 31.6, 29.6, 29.5, 29.4, 24.29, 22.7, 14.1; MALDI-TOF MS m/z 1032.8 (M⁺); HRMS (MALDI-TOF) calcd para C₇₈H₉₆: 1032.7481, encontrado: 1032.7507.

6. Derivados de Truxenona: Influencia de la oxidación de la plataforma

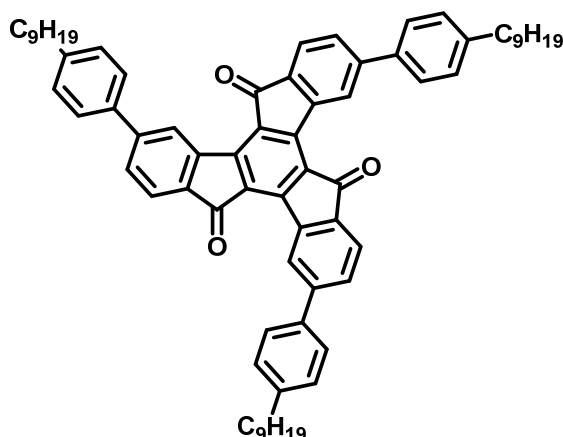
2,7,12-(4-Fenilnonil)-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoren-5,10,15-triona (To1)



A una suspensión de **ToBr** (200 mg, 0.32 mmol), ácido 4-fenilnonil borónico (360 mg, 1.14 mmol) y $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (112 mg, 0.30 mmol) en 15 ml tolueno, se desgasifica con nitrógeno durante 15 minutos. Por último se añade 1 ml de una disolución de K_2CO_3 (2M) en agua. La reacción se mantiene a reflujo durante 16 horas, tras las cuales se elimina el tolueno a presión reducida. El residuo sólido se extrae con 2 x 10 ml de diclorometano, se lava con 2 x 10 ml de una disolución saturada de NaCl y se seca sobre MgSO_4 anhidro. Se elimina el disolvente y el residuo se purifica mediante cromatografía en columna con 2:1 hexano/diclorometano obteniéndose el producto puro como un sólido naranja (170mg) con un rendimiento del 54%.

^1H -RMN(CDCl_3 , 200 MHz) δ 8.95 (d, $J=8.1$ Hz, 3H), 7.73 (s, 3H), 7.65 (d, $J=9.8$ Hz, 3H), 7.41 (d, $J=8.1$ Hz, 6H), 7.19 (d, $J=8.2$ Hz, 6H), 2.66 (t, $J=7.6$ Hz, 6H), 1.67 (m, 6H), 1.31 (m, 36H), 0.91 (m, 9H); ^{13}C -RMN(CDCl_3 , 50 MHz) δ 190.2, 146.0, 143.3, 142.7, 138.8, 136.1, 135.7, 132.4, 128.6, 128.3, 126.6, 120.8, 35.7, 32.0, 31.5, 29.7, 29.5, 22.8, 14.2; MALDI-TOF MS m/z 991.6 (M^+); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{72}\text{H}_{78}\text{O}_3$: 991.5986, encontrado: 991.6024.

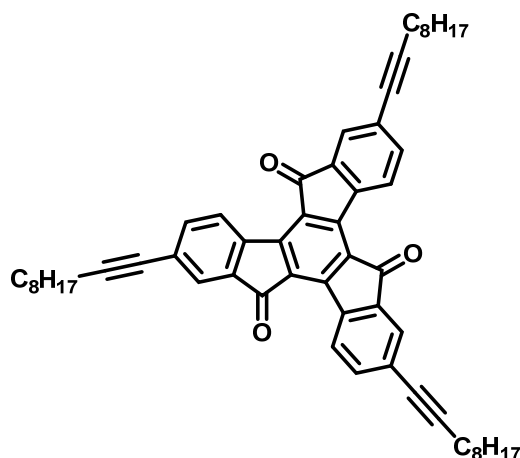
3,8,13-(4-Fenilnonil)-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoren-5,10,15-triona (To1')



A una suspensión de **ToBr'** (100 mg, 0.16 mmol), ácido 4-fenilnonil borónico (179 mg, 0.72 mmol) y $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (55.5 mg, 0.05 mmol) en 7 ml tolueno, se desgasifica con nitrógeno durante 15 minutos. Por último se añade 1 ml de una disolución de K_2CO_3 (2M) en agua. La reacción se mantiene a reflujo durante 16 horas, tras las cuales se elimina el tolueno a presión reducida. El residuo sólido se extrae con 2 x 10 ml de diclorometano, se lava con 2 x 10 ml de una disolución saturada de NaCl y se seca sobre MgSO_4 anhidro. Se elimina el disolvente y el residuo se purifica mediante una cromatografía en columna con 3:1 hexano/diclorometano obteniéndose el producto puro como un sólido amarillo oscuro (97mg) con un rendimiento del 61%.

$^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3, 200 \text{ MHz})$ δ 8.92(s, 3H), 7.33 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 6H), 7.24 (d, $J=7.8 \text{ Hz}$, 6H), 7.09 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 6H), 2.58 (t, $J=6.3 \text{ Hz}$, 6H), 1.78-1.35 (m, 36H), 1.35 (s, 6H), 1.06-0.64 (m, 9H); $^{13}\text{C-RMN}(\text{CDCl}_3, 50 \text{ MHz})$ δ 190.8, 147.4, 146.8, 143.4, 141.8, 136.6, 134.1, 129.9, 128.9, 127.1, 126.6, 123.9, 35.8, 32.0, 31.4, 29.7, 29.5, 29.4, 22.7, 14.2; MALDI-TOF MS m/z 991.6 (M^+); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{72}\text{H}_{78}\text{O}_3$: 991.5905, encontrado: 990.5945.

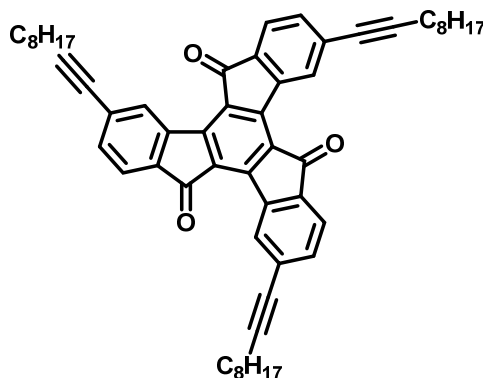
2,7,12-(Dec-1-in1-il)-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoren-5,10,15-triona (To2)



Se mantiene a vacío durante 3 horas una mezcla de **ToBr** (150 mg, 0.24 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (53 mg, 0.07 mmol), y CuI (5 mg, 0.02 mmol), pasado este tiempo se pone la mezcla en atmosfera de nitrógeno y se añade sobre ella 3 ml de THF y 1-decino (300 mg, 2.17 mmol), y la suspensión se burbujea con nitrógeno hasta que alcanza un volumen de 2 ml, después se añade Et₃N (2 ml) que se ha burbujeado con nitrógeno previamente durante 30 minutos. La suspensión resultante se mantiene a 110 °C y con agitación fuerte durante 3 días en tubo sellado. Una vez pasado este tiempo se elimina el disolvente a presión reducida y se extrae con 2 x 10 ml de diclorometano, se lava con 2 x 10 ml de una disolución saturada de NaCl y se seca sobre MgSO₄ anhidro, por último se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante una cromatografía en columna con 2:1 hexano/diclorometano obteniéndose el producto puro como un sólido naranja (61 mg) con un rendimiento del 47%.

¹H-RMN(CDCl₃, 200 MHz) δ9.08 (d, *J*=8.1 Hz, 3H), 7.74 (s, 3H), 7.64 (d, *J*=8.1 Hz, 3H), 2.48 (t, *J*=6.8 Hz, 6H), 1.58 (m, 12H), 1.32 (m, 24H), 0.87 (m, 9H); ¹³C-RMN(CDCl₃, 50 MHz,) δ190.4, 146.6, 139.3, 138.0, 135.5, 128.90, 128.2, 127.9, 126.4, 94.7, 80.2, 31.9, 29.3, 29.2, 29.1, 28.7, 22.7, 19.7, 14.1; MALDI-TOF MS *m/z* 793.6 (M⁺); HRMS (MALDI-TOF) calcd para C₅₇H₆₁O₃: 793.4630, encontrado: 793.4615.

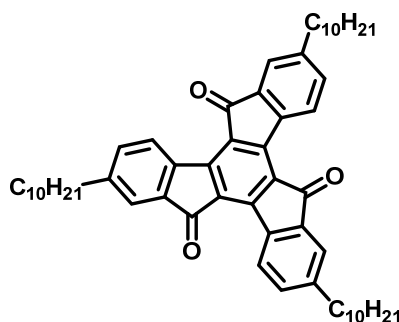
3,8,13-(dec-1-in1-il)-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoren-5,10,15-triona (To2')



Se mantiene a vacío durante 3 horas una mezcla de **ToBr'** (100 mg, 0.16 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (35 mg, 0.05 mmol), y CuI (3 mg, 0.02 mmol), pasado este tiempo se pone la mezcla en atmósfera de nitrógeno y se añade sobre ella 3 ml de THF y 1-decino (200 mg, 1.44 mmol), y la suspensión se burbujea con nitrógeno concentrándose hasta un volumen de 2 ml, después se añade Et₃N (1 ml) que se ha burbujeado con nitrógeno previamente durante 30 minutos. La suspensión resultante se mantiene a 110 °C y con agitación fuerte durante 3 días en tubo sellado. Una vez pasado este tiempo se elimina el disolvente a presión reducida y se extrae con 2 x 10 ml de diclorometano, se lava con 2 x 10 ml de una disolución saturada de NaCl y se seca sobre MgSO₄ anhidro, por último se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante una cromatografía en columna con 3:1 hexano/diclorometano obteniéndose el producto puro como un sólido naranja (115.7 mg) con un rendimiento del 45%.

¹H-RMN(CDCl₃, 200 MHz, δ) 8.85 (s, 3H), 7.48 (d, J = 7.6 Hz, 3H), 7.31 (d, J = 7.8 Hz, 3H), 2.47 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 1.78-1.58 (m, 12H), 1.60-1.19 (m, 24H), 0.92 (m, 9H); ¹³C-RMN(CDCl₃, 50 MHz) δ 190.3, 146.4, 141.0, 134.6, 134.1, 131.6, 129.8, 123.5, 95.7, 80.8, 31.9, 29.2, 28.7, 22.7, 19.8, 14.1; MALDI-TOF MS m/z 792.5 (M⁺); HRMS (MALDI-TOF) calcd para C₅₇H₆₁O₃: 792.4547, encontrado: 792.4529.

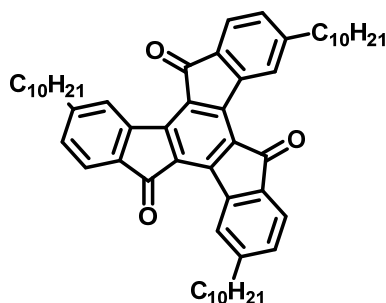
2,7,12-(1-decil)-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoren-5,10,15-triona (To3)



A una suspensión de **ToBr** (200 mg, 0.32 mmol), ácido 1-decil borónico (360 mg, 1.93 mmol) y $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (111 mg, 0.10 mmol) en 15 ml tolueno, se desgasifica con nitrógeno durante 15 minutos. Por último se añade 1 ml de una disolución de K_2CO_3 (2M) en agua. La reacción se mantiene a reflujo durante 16 horas, tras las cuales se elimina el tolueno a presión reducida. El residuo sólido se extrae con 2 x 10 ml de diclorometano, se lava con 2 x 10 ml de una disolución saturada de NaCl y se seca sobre MgSO_4 anhidro. Se elimina el disolvente y el residuo se purifica mediante cromatografía en columna con 5:1 hexano/diclorometano obteniéndose el producto puro como un sólido amarillo (107mg) con un rendimiento del 42%.

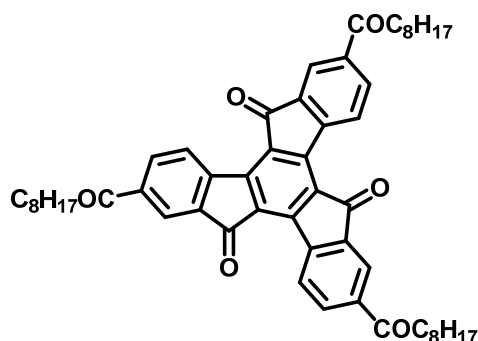
$^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3, 200 \text{ MHz})$ δ 9.06 (d, $J=7.8 \text{ Hz}$, 3H), 7.59 (s, 3H), 7.47 (d, $J=7.8 \text{ Hz}$, 3H), 2.71 (t, $J=7.4 \text{ Hz}$, 6H), 1.68 (m, 12H), 1.27 (m, 36H), 0.87 (m, 9H); $^{13}\text{C-RMN}(\text{CDCl}_3, 50 \text{ MHz})$ δ 191.6, 147.2, 147.2, 147.1, 139.0, 136.1, 135.0, 128.6, 128.3, 123.3, 36.0, 31.9, 31.0, 29.6, 29.5, 29.4, 22.7, 14.1; MALDI-TOF MS m/z 805.6 (M^+); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{57}\text{H}_{72}\text{O}_3$: 805.5565, encontrado: 805.5554.

3,8,13-(1-decil)-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoren-5,10,15-triona (To3')



A una suspensión de **ToBr'** (100 mg, 0.160 mmol), ácido 1-decil borónico (180.5 mg, 0.97 mmol) y $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (55.5 mg, 0.05 mmol) en 15 ml tolueno, se desgasifica con nitrógeno durante 15 minutos. Por último se añade 1 ml de una disolución de K_2CO_3 (2M) en agua. La reacción se mantiene a reflujo durante 16 horas, tras las cuales se elimina el tolueno a presión reducida. El residuo sólido se extrae con 2x 10 mL de diclorometano, se lava con 2 x 10 mL de una disolución saturada de NaCl y se seca sobre MgSO_4 anhidro. Se elimina el disolvente y el residuo se purifica mediante cromatografía en columna con 5:1 hexano/diclorometano obteniéndose el producto puro como un sólido amarillo (95.8mg) con un rendimiento del 74%.

^1H -RMN(CDCl_3 , 200 MHz) δ 8.75 (s, 3H), 7.42 (d, J = 7.6Hz 3H), 7.13 (d, J =7.8 Hz, 3H), 2.63 (t, J =6.3 Hz, 6H), 1.50 (m, 12H), 1.29 (m, 36H), 0.88 (m, 9H); ^{13}C -RMN(CDCl_3 , 50 MHz) δ 190.9, 151.2, 146.7, 141.6, 133.6, 131.1, 129.5, 128.5, 123.3, 36.8, 31.9, 31.2, 29.7, 29.4, 22.7, 14.1; MALDI-TOF MS m/z 804.6 (M^+); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{57}\text{H}_{72}\text{O}_3$: 804.5448, encontrado: 804.5486.

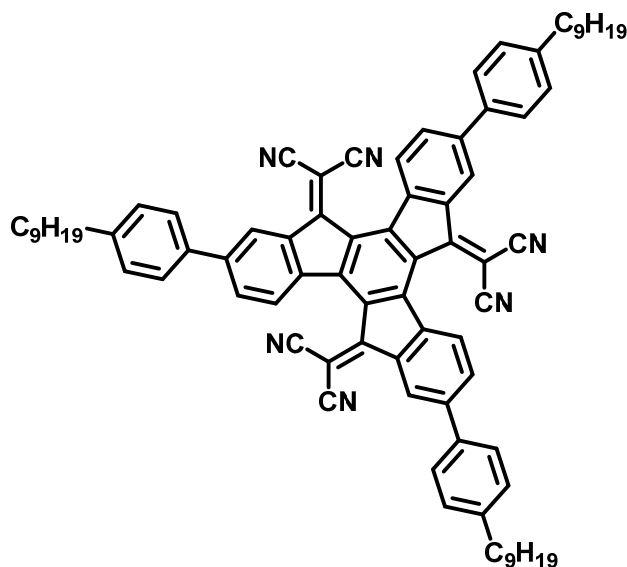
2,7,12-trinonanoil-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoren-5,10,15-triona (To4)

A una disolución de PCC (210.2 mg, 0.975 mmol) en 5 ml de 1,2-dicloroetano con agitación vigorosa y a temperatura ambiente se le añade gota a gota una disolución de **Tr4** (100 mg, 0.13 mmol) en 3 ml de 1,2-dicloroetano. A la disolución naranja obtenida se le añade AlCl_3 (0.70 mg, 0.0052 mmol) y se observa un cambio de color de naranja a roja. La mezcla se calienta a 80°C durante 16 horas, tras las cuales se filtra el crudo sobre SiO_2 para eliminar las sales de cromo, se extrae con 2x 10 ml de diclorometano, se seca sobre MgSO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna con diclorometano y un 0.1% de metanol, obteniéndose el producto como un sólido amarillo brillante (37 mg) con un rendimiento del 35%.

^1H -RMN(CDCl_3 , 200 MHz) δ 8.39(d, J = 8.0 Hz, 3H), 7.69 (d, J = 8.4 Hz, 3H), 7.55 (s, 3H), 2.79 (t, J = 7.4 Hz, 6H), 1.79-1.53 (m, 12H), 1.52-1.12 (m, 15H), 0.94 (t, J = 4.4 Hz, 9H); ^{13}C -RMN(CDCl_3 , 50 MHz) δ 193.7, 185.0, 141.3, 138.9, 135.1, 130.8, 126.0, 124.2, 118.6, 34.8, 27.9, 25.6, 25.3, 19.7, 18.7, 10.2. MALDI-TOF MS m/z 805.5 ($\text{M}+\text{H}^+$); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{54}\text{H}_{60}\text{O}_6$: 804.4390, encontrado: 804.4384.

7. Extensión de la conjugación: Modificación de la plataforma

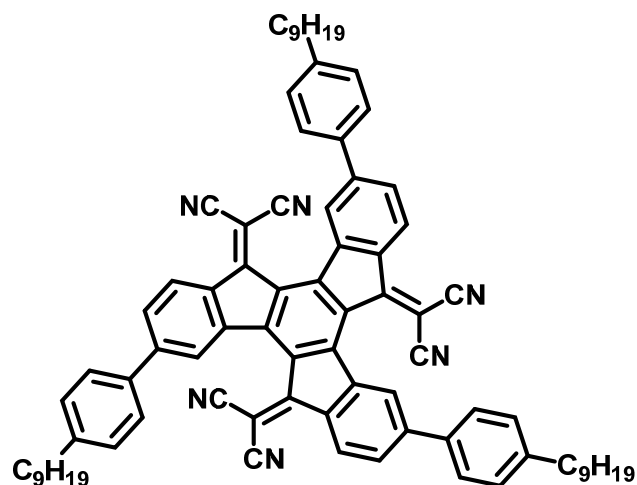
2,2',2''-(2,7,12-Tris(4-fenilnonil)-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoren-5,10,15-triilideno)trimalonitrilo¹²⁹(CN1)



Una disolución de **To1** (30mg, 0.03 mmol) y malononitrilo (100 mg, 1.51 mmol) en 5 ml de clorobenceno anhidro, se enfría en baño de hielo a 0 °C y se añaden sucesivamente TiCl₄ (0.2 ml) gota a gota y piridina (0.2 ml). La mezcla se mantiene a 0 °C durante 30 minutos y después se para añadiendo gota a gota agua. Se extrae el crudo con 2 x 10 ml de diclorometano y se seca sobre MgSO₄ anhidro. El producto se purifica mediante cromatografía en columna con diclorometano obteniéndose el producto como un sólido rojo (16 mg) con un rendimiento del 47%.

¹H-RMN(CDCl₃, 200 MHz) δ8.67 (s, 3H), 7.93 (dd, *J*= 8.3Hz, 1.6Hz, 3H), 7.78 (d, *J*= 8.2Hz, 3H), 7.63 (d, *J*= 8.2Hz, 6H), 7.34 (d, *J*= 8.2Hz, 6H), 3.08 (c, *J*= 7.1 Hz, 6H), 2.68 (t, *J*= 7.7 Hz, 6H), 1.66 (m, 12H), 1.49-1.12 (m, 24H), 0.90 (m, 9H); ¹³C-RMN(CDCl₃, 50 MHz) δ163.0, 146.0, 144.6, 138.1, 136.1, 135.8, 131.4, 129.5, 127.9, 127.0, 124.0, 113.6, 113.0, 78.6, 35.7, 31.9, 31.4, 29.9, 29.3, 22.7, 14.1; MALDI-TOF MS *m/z* 1134.7 (M⁺); HRMS (MALDI-TOF) calcd para C₈₁H₇₈N₆:1134.6293, encontrado:-1134.6335.

2,2',2''-(3,8,13-Tris(4-fenilnonil)-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoren-5,10,15-triilideno)trimalonitrilo¹²⁹ (CN1')

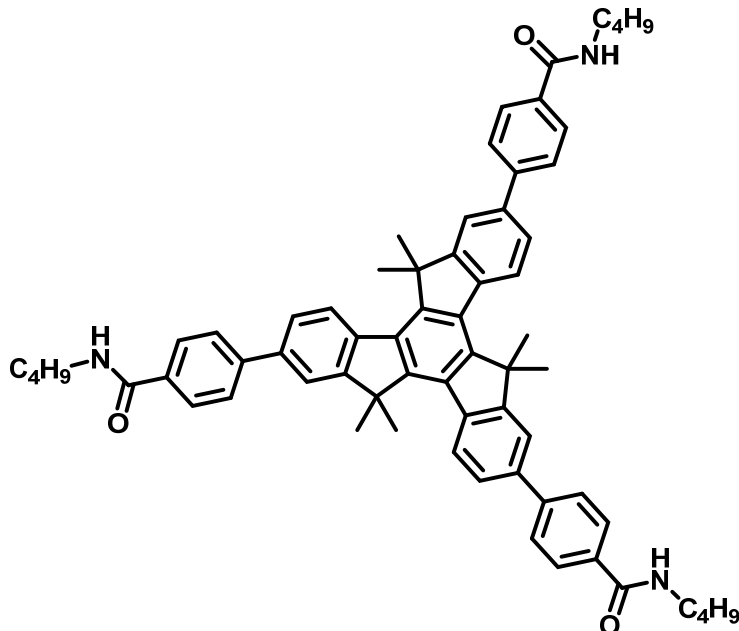


Una disolución de **To1'** (30mg, 0.03 mmol) y malononitrilo (100 mg, 1.51 mmol) en 5 ml de clorobenceno anhidro, se enfría en baño de hielo a 0 °C y se añaden sucesivamente TiCl₄ (0.2 ml) gota a gota y piridina (0.2 ml). La mezcla se mantiene a 0 °C durante 30 minutos y después se para añadiendo gota a gota agua. Se extrae el crudo con 2 x 10 ml de diclorometano y se seca sobre MgSO₄ anhidro. El producto se purifica mediante cromatografía en columna eluyendo con diclorometano obteniéndose el producto como un sólido naranja (13 mg) con un rendimiento del 38%.

¹H-RMN(CDCl₃, 200 MHz) δ8.47 (d, *J*= 8.2 Hz, 3H), 7.84 (s, 3H), 7.76 (dd, *J*= 8.2Hz, 1.8 Hz, 3H), 7.59 (d, *J*= 7.8 Hz, 6H), 7.37 (d, *J*= 7.8 Hz, 6H), 2.70(t, *J*= 7.7 Hz, 6H), 1.85-1.52 (m, 12H), 1.49-1.14 (m, 24H), 0.87 (m, 9H); ¹³C-RMN(CDCl₃, 50 MHz) δ162.7, 146.9, 144.8, 144.4, 139.3, 136.2, 135.3, 133.6, 130.7, 129.5, 127.2, 126.3, 126.1, 113.8, 113.0, 35.7, 31.9, 31.4, 29.5, 29.3, 22.7, 14.1; MALDI-TOF MS *m/z* 1134.7 (M⁺); HRMS (MALDI-TOF) calcd para C₈₁H₇₈N₆: 1134.6293, encontrado: 1134.6344.

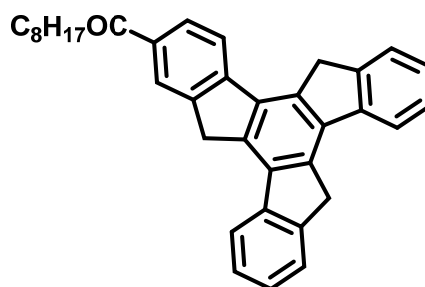
8. Otros derivados sintetizados

4,4',4''-(5,5-10,10-15,15-Hexametil-10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoren-2,7,12-triil)tris(N-butilbenzamida)



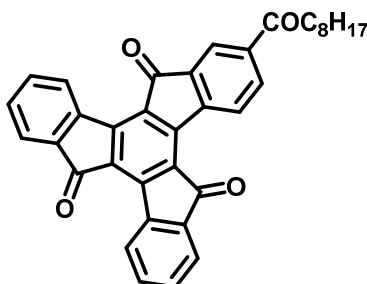
A una disolución de **M2** (100 mg, 0.151 mmol), ácido N-butil-*p*-benzamida borónico (150 mg, 0.679mmol) y Pd(PPh₃)₄ (52 mg, 0.04 mmol) en 7.5 ml THF, se desgasifica con nitrógeno durante 15 minutos. Por último se añade 1 ml de una disolución de K₂CO₃ (2M) en agua. La reacción se mantiene a reflujo durante 16 horas, tras las cuales se elimina el disolvente a presión reducida y se extrae el crudo con 2 x 10 ml de diclorometano, se seca sobre MgSO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo se purifica mediante una cromatografía en columna de alúmina neutra con diclorometano/metanol (3%). El producto se obtiene como un sólido blanco (30 mg) con un rendimiento del 21%.

¹H-RMN(CDCl₃, 200 MHz) δ 8.40 (d, *J* = 8.3 Hz, 3H), 7.91 (d, *J* = 8.4 Hz, 6H), 7.8 (d, *J* = 8.4 Hz, 6H), 7.72 (dd, *J* = 8.3 Hz, 1.9 Hz, 3H), 6.21 (t, *J* = 5.7 Hz, 3H), 3.52 (q, *J* = 6.8 Hz, 6H), 1.77-1.32 (m, 33H), 1.00 (t, *J* = 7.2 Hz, 9H); ¹³C-RMN(CDCl₃, 50 MHz) δ 167.2, 158.2, 148.9, 144.0, 138.6, 136.6, 135.3, 133.5, 127.4, 127.2, 126.0, 125.6, 121.1, 47.1, 39.9, 31.8, 24.2, 20.2, 13.8; MALDI-TOF MS *m/z* 951.6 (M⁺); HRMS (MALDI-TOF) calcd para C₆₆H₆₉N₃O₃: 951.5317, encontrado: 951.5333.

1,-(10,15-dihidro-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoren-2-il)tris(nona-1-ona) (Tr5)

Se flamea un matraz que contiene **Tr** (200 mg, 0.584 mmol) y un imán. El sistema se enfría bajo nitrógeno y se deja en atmósfera inerte. Se adiciona 1 ml de diclorometano anhidro y a continuación se añade AlCl_3 (154.86 mg, 0.876 mmol), la mezcla se agita vigorosamente y poniéndose de color rojo. Por último se le añade 0.158 ml (3 mmol) de cloruro nonanoico, y se agita dos horas a temperatura ambiente. Trascurrido este tiempo el crudo se vierte sobre agua con hielo y se filtra a presión reducida, lavándose posteriormente con metanol y acetona. El residuo se purifica mediante cromatografía en columna con 1:1 hexano/diclorometano obteniéndose el producto como un sólido blanco (207.1 mg) con un rendimiento del 73%.

^1H -RMN(CDCl_3 , 200 MHz)(Cc= 12.5 mM) δ 8.04 (s, 1H), 7.98(d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.72 (d, J =8.1 Hz, 1H), 7.76 (d, J = 7.7 Hz, 4H), 7.59-7.28 (m, 4H), 3.90(s, 2H), 3.86 (s, 2H), 3.84 (s, 2H), 2.99 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 1.80 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 1.48-1.11 (m, 8 H), 0.90 (m, 3H); ^{13}C -RMN(CDCl_3 , 50 MHz) δ 200.2, 145.4, 143.5, 141.0, 136.8, 136.6, 136.1, 136.0, 135.7, 135.3, 134.6, 127.2, 126.8, 126.2, 124.9, 124.3, 121.6, 121.0, 38.7, 36.0, 31.9, 29.6, 29.3, 24.6, 22.7, 14.1; MALDI-TOF MS m/z 428.3 (M^+); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_1$: 482.2604, encontrado: 482.2628.

2-nonanoil-5H-diindeno[1,2-a;1',2'-c]fluoren-5,10,15-triona (To5)

A una disolución de PCC (167.5 mg, 0.775 mmol) en 5 ml de dicloroetano con agitación vigorosa y a temperatura ambiente se le añade gota a gota una disolución de **Tr5** (50 mg, 0.10 mmol) en 3 ml de dicloroetano. A la disolución naranja obtenida se le añade AlCl_3 (0.70 mg, 0.0052 mmol) y se observa un cambio de color de naranja a roja. La mezcla se calienta a 80°C durante 16 horas, tras las cuales se filtra el crudo sobre SiO_2 para eliminar las sales de cromo, se extrae con 2 x 10 ml de diclorometano, se seca sobre MgSO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna con diclorometano y un 0.1% de metanol, obteniéndose el producto como un sólido amarillo brillante (54 mg) con un rendimiento cuantitativo.

^1H -RMN(CDCl_3 , 200 MHz) δ 9.27 (d, $J=8.0\text{ Hz}$, 1H), 9.24-9.10 (m, 2H), 8.32-8.17 (m, 3H), 7.88-7.75 (m, 2H), 7.70 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 2H), 3.04 (t, $J=7.3\text{ Hz}$, 2H), 1.92-1.64 (m, 2H), 1.25 (m, 10H), 0.89 (t, $J=6.1\text{ Hz}$, 9H); ^{13}C -RMN(CDCl_3 , 50 MHz) δ 198.4, 190.5, 189.9, 147.2, 146.9, 145.3, 143.9, 140.7, 138.9, 135.2, 134.5, 131.6, 128.3, 123.6, 122.6, 114.4, 38.8, 31.9, 29.5, 29.4, 29.3, 24.0, 22.7, 14.1; MALDI-TOF MS m/z 525.3 (M^+); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{O}_4$: 525.2060, encontrado: 525.2086.

Referencias

- (1) Hondros, E. D. B., E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 1088.
- (2) Marks, T. J. *Science* **1985**, 227, 881.
- (3) Lehn, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 89.
- (4) Kipping, F. S. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1894**, 65, 269.
- (5) Metz, G. *Synthesis* **1972**, 1972, 614.
- (6) Seka, R.; Kellermann, W. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1942**, 75, 1730.
- (7) Lang, K. F.; Zander, M.; Theiling, E. A. *Chem. Ber.* **1960**, 93, 321.
- (8) Hartke, K.; Schilling-Pindur, A. *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1984, 552.
- (9) Bergman, J.; Egestad, B. *Tetrahedron* **1986**, 42, 763.
- (10) Elmorsy, S. S.; Pelter, A.; Smith, K.; Hursthouse, M. B.; Ando, D. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 821.
- (11) Oded, Y. N.; Agranat, I. *Tetrahedron Letters* **2014**, 55, 636.
- (12) Sbrogiò, F.; Fabris, F.; De Lucchi, O.; Lucchini, V. *Synlett* **1994**, 1994, 761.
- (13) Plater, M. J.; Praveen, M. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1081.
- (14) Wang, J.-Y.; Yan, J.; Ding, L.; Ma, Y.; Pei, J. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 1746.
- (15) de Frutos, Ó.; Granier, T.; Gómez-Lor, B.; Jiménez-Barbero, J.; Monge, Á.; Gutiérrez-Puebla, E.; Echavarren, A. M. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2879.
- (16) de Frutos, Ó.; Gómez-Lor, B.; Granier, T.; Monge, M. Á.; Gutiérrez-Puebla, E.; Echavarren, A. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 204.
- (17) Boorum, M. M.; Vasil'ev, Y. V.; Drewello, T.; Scott, L. T. *Science* **2001**, 294, 828.
- (18) Cao, X.-Y.; Zi, H.; Zhang, W.; Lu, H.; Pei, J. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 3645.
- (19) Pei, J.; Wang, J.-L.; Cao, X.-Y.; Zhou, X.-H.; Zhang, W.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9944.
- (20) Kipping, F. S. *J. Chem. Soc., Trans.* **1894**, 65, 269.
- (21) Gómez-Lor, B.; Frutos, Óscar d.; Ceballos, Plácido A.; Granier, T.; Echavarren, Antonio M. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2001, 2107.
- (22) Amick, A. W.; Scott, L. T. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3412.
- (23) Lambert, C.; Noll, G.; Schmalzlin, E.; Meerholz, K.; Brauchle, C. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2129.
- (24) Yuan, M.-S.; Fang, Q.; Liu, Z.-Q.; Guo, J.-P.; Chen, H.-Y.; Yu, W.-T.; Xue, G.; Liu, D.-S. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 7858.
- (25) González-Cantalapiedra, E.; Ruiz, M.; Gómez-Lor, B.; Alonso, B.; García-Cuadrado, D.; Cárdenas, D. J.; Echavarren, A. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2005, 4127.
- (26) Yang, J.-S.; Lee, Y.-R.; Yan, J.-L.; Lu, M.-C. *Org. Lett.* **2006**, 8, 5813.
- (27) Warmerdam, T. W.; Nolte, R. J. M.; Drenth, W.; Van Miltenburg, J. C.; Frenkel, D.; Zijlstra, R. J. J. *Liq. Cryst.* **1988**, 3, 1087.

- (28) Ni, H.-L.; Monobe, H.; Hu, P.; Wang, B.-Q.; Shimizu, Y.; Zhao, K.-Q. *Liq. Cryst.* **2013**, *40*, 411.
- (29) Cao, X.-Y.; Zhang, W.-B.; Wang, J.-L.; Zhou, X.-H.; Lu, H.; Pei, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12430.
- (30) Zhang, W.-B.; Jin, W.-H.; Zhou, X.-H.; Pei, J. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2907.
- (31) Cao, X.-Y.; Zhou, X.-H.; Zi, H.; Pei, J. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8874.
- (32) Gong, X.; Iyer, P. K.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J.; Xiao, S. S. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 325.
- (33) Sprick R. S.; Thomas, A. S., U. *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 283.
- (34) Martin, R. B. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3043.
- (35) Wang, J.-Y.; Yan, J.; Li, Z.; Han, J.-M.; Ma, Y.; Bian, J.; Pei, J. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7760.
- (36) García-Frutos, E. M.; Gómez-Lor, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9173.
- (37) Gracia-Frutos, E. M. H., G.; Gutierrez, E.; Monge, A.; Gomez-Lor, B. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1070.
- (38) Banerjee, S.; Das, R. K.; Maitra, U. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6649.
- (39) Zhu, G.; Dordick, J. S. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5988.
- (40) Cravotto, G. C., P. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2684.
- (41) Ishi-i, T.; Hirayama, T.; Murakami, K.-i.; Tashiro, H.; Thiemann, T.; Kubo, K.; Mori, A.; Yamasaki, S.; Akao, T.; Tsuboyama, A.; Mukaide, T.; Ueno, K.; Mataka, S. *Langmuir* **2005**, *21*, 1261.
- (42) Kotlewski, A. N., B.; Jager, W. F.; Picken, S. J.; Mendes, E. *Soft Matter* **2009**, *5*, 4905.
- (43) van Gorp, J. J. V., J. A.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14759.
- (44) Aparicio, F. G., F.; Sanchez, L. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3239.
- (45) Tseng, K.-P.; Kao, M.-T.; Tsai, T. W. T.; Hsu, C.-H.; Chan, J. C. C.; Shyue, J.-J.; Sun, S.-S.; Wong, K.-T. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3515.
- (46) Hoeben, F. J. M.; Shklyarevskiy, I. O.; Pouderoijen, M. J.; Engelkamp, H.; Schenning, A. P. H. J.; Christianen, P. C. M.; Maan, J. C.; Meijer, E. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1232.
- (47) Destrade, C.; Gasparoux, H.; Babeau, A.; Nguyen Huu, T.; Malthete, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.* **1980**, *67*, 37.
- (48) Tinh, N. H.; Destrade, C.; Gasparoux, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.* **1982**, *72*, 247.
- (49) Destrade, C.; Foucher, P.; Gasparoux, H.; Huu Tinh, N.; Levelut, A. M.; Malthete, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.* **1984**, *106*, 121.
- (50) Warmerdam, T.; Frenkel, D.; Zijlstra, R. J. J. *Liq. Cryst.* **1988**, *3*, 149.
- (51) Sandstroem, D.; Nygren, M.; Zimmermann, H.; Maliniak, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6661.
- (52) Ruan, P.; Xiao, B.; Ni, H.-L.; Hu, P.; Wang, B.-Q.; Zhao, K.-Q.; Zeng, Q.-D.; Wang, C. *Liq. Cryst.* **2014**, *41*, 1152.

- (53) Monobe, H.; Chen, C.; Zhao, K. Q.; Hu, P.; Miyake, Y.; Fujii, A.; Ozaki, M.; Shimizu, Y. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.* **2011**, *545*, 149/[1373].
- (54) Liu, X.; Usui, T.; Hanna, J. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5437.
- (55) Coropceanu, V.; Cornil, J.; da Silva Filho, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J.-L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926.
- (56) Wang, L. L., Q.; Shuai, Z.; Chen, L.; Shi, Q. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 3309.
- (57) Troisi, A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2347.
- (58) Montgomery, N. A.; Denis, J.-C.; Schumacher, S.; Ruseckas, A.; Skabara, P. J.; Kanibolotsky, A.; Paterson, M. J.; Galbraith, I.; Turnbull, G. A.; Samuel, I. D. W. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2913.
- (59) Schumacher, S.; Ruseckas, A.; Montgomery, N. A.; Skabara, P. J.; Kanibolotsky, A. L.; Paterson, M. J.; Galbraith, I.; Turnbull, G. A.; Samuel, I. D. W. *J. Chem. Phys.* **2009**, 131.
- (60) Yuan, M.-S.; Wang, Q.; Wang, W.-J.; Li, T.-B.; Wang, L.; Deng, W.; Du, Z.-t.; Wang, J.-R. *Dyes Pigm.* **2012**, *95*, 236.
- (61) Wang, J.-L.; Tang, Z.-M.; Xiao, Q.; Zhou, Q.-F.; Ma, Y.; Pei, J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 17.
- (62) Yang, Z.; Xu, B.; He, J.; Xue, L.; Guo, Q.; Xia, H.; Tian, W. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 954.
- (63) Huang, J.; Xu, B.; Su, J.-H.; Chen, C. H.; Tian, H. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 7577.
- (64) Zhao, K.-Q.; Chen, C.; Monobe, H.; Hu, P.; Wang, B.-Q.; Shimizu, Y. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6290.
- (65) Anthony, J. E.; Facchetti, A.; Heeney, M.; Marder, S. R.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3876.
- (66) Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208.
- (67) Gao, X.; Hu, Y. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3099.
- (68) Isoda, K.; Yasuda, T.; Kato, T. *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1619.
- (69) Liang, M.; Lu, M.; Wang, Q.-L.; Chen, W.-Y.; Han, H.-Y.; Sun, Z.; Xue, S. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 1657.
- (70) Zong, X.; Liang, M.; Fan, C.; Tang, K.; Li, G.; Sun, Z.; Xue, S. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 11241.
- (71) Zhang, X.-R.; Chao, W.; Chuai, Y.-T.; Ma, Y.; Hao, R.; Zou, D.-C.; Wei, Y.-G.; Wang, Y. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2563.
- (72) Nielsen, C. B.; Voroshazi, E.; Holliday, S.; Cnops, K.; Rand, B. P.; McCulloch, I. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 73.
- (73) Nielsen, C. B.; Voroshazi, E.; Holliday, S.; Cnops, K.; Cheyins, D.; McCulloch, I. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 12348.
- (74) Liebermann, C.; Bergami, O. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1889**, *22*, 782.
- (75) Dehmlow, E. V.; Kelle, T. *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 2021.
- (76) Tsuji, H.; Ota, Y.; Furukawa, S.; Mitsui, C.; Sato, Y.; Nakamura, E. *Asian J. Org. Chem.* **2012**, *1*, 34.

- (77) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- (78) Zuidema, E.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Bo, C. *Organometallics* **2005**, *24*, 3703.
- (79) Negishi, E.-i.; Takahashi, T.; Akiyoshi, K. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 181.
- (80) Sonogashira, K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46.
- (81) García-Frutos, E. M.; Pandey, U. K.; Termine, R.; Omenat, A.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Golemme, A.; Gómez-Lor, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7399.
- (82) Gritzner, G.; Kuta, J. *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 461.
- (83) Cockcroft, S. L.; Perkins, J.; Zonta, C.; Adams, H.; Spey, S. E.; Low, C. M. R.; Vinter, J. G.; Lawson, K. R.; Urch, C. J.; Hunter, C. A. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1062.
- (84) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
- (85) Ma, J. C.; Dougherty, D. A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303.
- (86) Hirota, M.; Sakaibara, K.; Suezawa, H.; Yuzuri, T.; Ankai, E.; Nishio, M. *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 620.
- (87) Hunter, C. A.; Lawson, K. R.; Perkins, J.; Urch, C. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 651.
- (88) Godbert, N.; Crispini, A.; Ghedini, M.; Carini, M.; Chiaravalloti, F.; Ferrise, A. *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47*, 668.
- (89) Shigeta, M.; Morita, M.; Konishi, G.-i. *Molecules* **2012**, *17*, 4452.
- (90) Bonn, A. G.; Wenger, O. S. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 4097.
- (91) Babu, S. S.; Prasanthkumar, S.; Ajayaghosh, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1766.
- (92) Lee, K. Y.; Mooney, D. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1869.
- (93) Xu, H.; Stamp, S. P.; Rudkevich, D. M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4583.
- (94) Xu, H.; Rudkevich, D. M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3223.
- (95) Huang, C. C., L.; Huang, J.; Xu, L. *RSC Advances* **2014**, *4*, 19538.
- (96) Weiss, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7519.
- (97) Sagawa, T.; Fukugawa, S.; Yamada, T.; Ihara, H. *Langmuir* **2002**, *18*, 7223.
- (98) Nakashima, T.; Kimizuka, N. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1113.
- (99) Ajayaghosh, A.; Praveen, V. K.; Vijayakumar, C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 109.
- (100) Praveen, V. K.; Ranjith, C.; Bandini, E.; Ajayaghosh, A.; Armaroli, N. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4222.
- (101) Abbel, R.; van der Weegen, R.; Pisula, W.; Surin, M.; Leclère, P.; Lazzaroni, R.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. *J. Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9737.
- (102) Vijayakumar, C.; Praveen, V. K.; Ajayaghosh, A. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2059.
- (103) Giansante, C.; Raffy, G.; Schäfer, C.; Rahma, H.; Kao, M.-T.; Olive, A. G. L.; Del Guerzo, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 316.

- (104) Praveen, V. K.; Ranjith, C.; Armaroli, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 365.
- (105) D'Andrade B. W.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1585.
- (106) Sun, Y. G., N. C.; Ma, B.; Thompsons, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **2006**, *440*, 908.
- (107) Cui, Q. H.; Zhao, Y. S.; Yao, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4136.
- (108) Karstens, T.; Kobs, K. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 1871.
- (109) Gomez-Esteban, S.; Pezella, M.; Domingo, A.; Hennrich, G.; Gómez-Lor, B. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16080.
- (110) Nakano, T. *π -stacked polymers and molecules*; Springer, : Japan.
- (111) Ikeda, M.; Takeuchi, M.; Shinkai, S. *Chem. Commun.* **2003**, 1354.
- (112) Valeur, B. In *Molecular Fluorescence*; Wiley-VCH Verlag GmbH: 2001, p 1.
- (113) Allen, M. T.; Diele, S.; Harris, K. D. M.; Hegmann, T.; Kariuki, B. M.; Lose, D.; Preece, J. A.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 302.
- (114) Boden, N.; Bushby, R. J.; Cammidge, A. N.; Headdock, G. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 2275.
- (115) Funahashi, M.; Hanna, J.-i. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2574.
- (116) Fischbach, I.; Pakula, T.; Minkin, P.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Spiess, H. W.; Saalwächter, K. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6408.
- (117) Wu, J.; Watson, M. D.; Zhang, L.; Wang, Z.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 177.
- (118) van de Craats, A. M.; Warman, J. M. *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1287.
- (119) Gearba, R. I.; Lehmann, M.; Levin, J.; Ivanov, D. A.; Koch, M. H. J.; Barberá, J.; Debije, M. G.; Piris, J.; Geerts, Y. H. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1614.
- (120) Lavigueur, C.; Foster, E. J.; Williams, V. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11791.
- (121) Bushey, M. L.; Nguyen, T.-Q.; Zhang, W.; Horoszewski, D.; Nuckolls, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5446.
- (122) Adam, D.; Schuhmacher, P.; Simmerer, J.; Haussling, L.; Siemensmeyer, K.; Etzbachi, K. H.; Ringsdorf, H.; Haarer, D. *Nature* **1994**, *371*, 141.
- (123) Mori, T. S., E; Mizutani, T. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *26* 452.
- (124) Blom, P. W. M.; de Jong, M. J. M.; van Munster, M. G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1997**, *55*, R656.
- (125) D. Poplavskyy, J. N. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 341.
- (126) N. F. Mott, D. G. *Electronic Processes in Ionic Crystals*, 1970.
- (127) Sharma, A. K.; Subramani, A. V.; Gorman, C. B. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 389.
- (128) Lambert, C.; Nöll, G.; Schmälzlin, E.; Meerholz, K.; Bräuchle, C. *Chemistry – A European Journal* **1998**, *4*, 2129.

- (129) Nielsen, C. B.; Voroshazi, E.; Holliday, S.; Cnops, K.; Rand, B. P.; McCulloch, I. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 73.

Anexos

